

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710162336.8

[51] Int. Cl.

C08L 75/00 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/60 (2006.01)

C03C 25/32 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 101/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 101153113A

[22] 申请日 2007.9.28

[21] 申请号 200710162336.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.29 [33] DE [31] 102006046649.7

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·里谢 T·明茨梅 H·布卢蒙
T·费勒

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

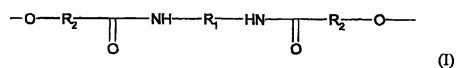
权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

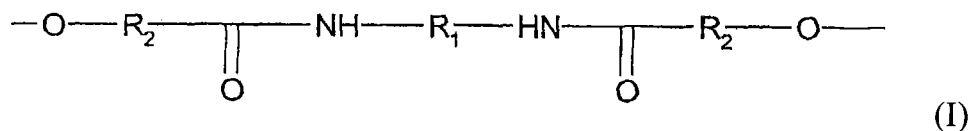
胶料组合物

[57] 摘要

本发明涉及聚氨酯-聚脲分散体，其包含通式 (I) 的结构单元，其中， R_1 是具有 2-18 个碳原子的脂族或脂环族基， R_2 是具有 3-5 个碳原子的脂族基。本发明还揭示了聚氨酯聚脲分散体的制备方法，以及作为胶料组合物的应用。



1.一种水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体(PUR 聚合物),其包含通式(I)的结构单元:



其中,

R₁是具有 2-18 个碳原子的脂族或脂环族基,

R₂是具有 3-5 个碳原子的脂族基。

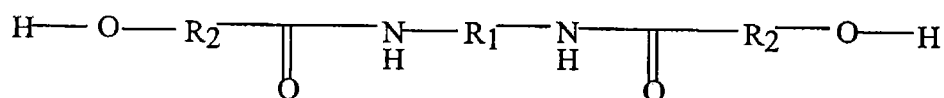
2.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,以 (CO)NH 计算, PUR 聚合物含有至少 0.5 重量%的酰胺基。

3.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,所述聚氨酯-聚脲聚合物(PUR 聚合物)包含以下物质的反应产物:

I.1)一种或多种多异氰酸酯,

I.2a)一种或多种数均分子量为 200-8000 克/摩尔的聚合物多元醇,

I.2b)一种或多种通式(II)的聚酰胺多元醇



其中,

R₁是具有 2-18 个碳原子的脂族或脂环族基,

R₂是具有 3-5 个碳原子的脂族基,

I.3)一种或多种分子量为 62-400 且共具有两个或多个羟基和/或氨基的低分子量化合物,

I.4)任选的一种或多种具有羟基或氨基的化合物,

I.5)一种或多种选自以下的化合物:异氰酸酯-活性、离子型或潜离子型亲水性化合物和/或

I.6)异氰酸酯-活性、非离子型亲水性化合物。

4.如权利要求1所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,所述组分 I.2a)是聚酯多元醇。

5.如权利要求1所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,所述组分 I.2b)由含有伯氨基和仲氨基的二胺与 ϵ -己内酯合成。

6.如权利要求1所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,所述组分 I.2b)由选自下组的化合物与 ϵ -己内酯的反应产物合成: 1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氮甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、二(4-氨基环己基)甲烷的异构体、它们的混合物。

7.如权利要求1所述的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体,其特征在于,使用符合组分 I.5)和 I.6)的定义的离子型和非离子型亲水剂的组合。

8.胶料组合物,其包含(I)如权利要求1所述的水性 PUR 聚合物分散体和 (II)亲水化的封端多异氰酸酯,其中至少 50% 的异氰酸酯基团被封闭, (III)任选的可溶于、可乳化于或可分散于水中的其它聚合物, (IV)选自偶联剂、润滑剂、抗静电剂、染料、颜料、流动控制剂、光稳定剂、老化抑制剂或紫外吸收剂的助剂和添加剂。

9.如权利要求8所述的胶料组合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

1)向混合容器中加入水,

2)在搅拌下,加入粘合剂(I)和固化剂(II),然后加入润滑剂(IV)和任选的来自组分(IV)的其它助剂,

3)将 pH 值(20°C)调节到 5-7,

4)加入来自组分(IV)的偶联剂的水解产物。

10.涂布有如权利要求8所述的胶料组合物的玻璃纤维。

11.涂布有如权利要求8所述的胶料组合物的碳纤维。

胶料组合物

相关申请的交叉引用

该申请根据 35 U.S.C. § 119(a-d)要求于 2006 年 9 月 29 日提交的德国申请 DE 10 2006 046 649.7 的优先权。

技术领域

本发明涉及具有酰胺结构单元的聚氨酯-聚脲分散体及其制备方法，以及它们作为胶料组合物的应用。

发明背景

如 EP-A 792900 中所述，使用胶料(size)组合物中作为粘合剂组分的聚氨酯-聚脲分散体(PUR 分散体)和交联剂对玻璃纤维和碳纤维进行上胶。

玻璃纤维增强的聚酰胺结合了高刚性和高强度以及极佳的冲击强度，因此在面临机械应力时非常牢固。但是，这种玻璃纤维增强的聚酰胺涂层通常会导致出现一些问题，这是因为表面是非均相的，因此形成孔洞和裂缝。此外，还可能发生粘合破裂。目前为止，现有技术中描述的适用于生产玻璃纤维或碳纤维的胶料组合物尚不足以提高结合到聚酰胺中的纤维的增强性质。

发明内容

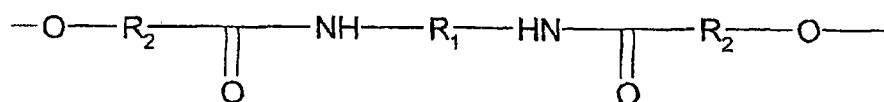
因此，本发明的目的是提供玻璃纤维胶料，该胶料能够改善玻璃纤维增强的聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 的冲击强度，并且能克服现有技术的缺陷。

目前已经发现，用水性胶料涂布的玻璃纤维在聚合物中，特别是在聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 中表现出极佳的增强性质，该水性胶料不仅包含基于特定的至少二羟基官能聚酰胺多元醇(具有至少 2 个酰胺基)的 PUR 聚合物，还含有封端的多异氰酸酯交联剂(任选地含有亲水基团和/或可分散在水中和/或已分散在水中)。

EP-A 0595281 描述了用于生产汽车涂料的可分散于水的聚酰胺改性的聚氨酯, 其包含由酸酐和/或酰卤与二胺和/或氨基醇制备的聚酰胺大分子单体等组分。这些体系的缺点是聚酰胺大分子单体的制备非常复杂, 所得聚酰胺大分子单体的水溶性仍然很差。该文献中没有关于这些化合物适用于生产玻璃纤维胶料的描述。

US-A 6455632 描述了具有仲酰胺基(amide group)的水性聚氨酯分散体。它们通过例如异氰酸酯与特定的羟基官能一元酰胺反应来制备。然后所得的聚合物与蜜胺-甲醛树脂、脲树脂、N-羟甲基丙烯酰胺乳液或异丁氧基甲基丙烯酰胺乳液进行交联反应。该分散体适用于可热固化的涂覆材料、涂料和密封剂。该文献中没有描述含有两个或更多个酰胺结构单元的酰胺化合物, 并且也没有关于酰胺官能聚氨酯分散体特别适合作为玻璃纤维胶料的具体描述。

因此, 本发明提供包含通式(I)的结构单元的水性聚氨酯-聚脲聚合物分散体(PUR 聚合物):



其中,

R₁ 是具有 2-18 个碳原子的脂族或脂环族基,

R₂ 是具有 3-5 个碳原子的脂族基。

该聚氨酯的主链含有至少 0.5 重量%、优选 0.75 重量%至 10 重量%, 更优选 0.9 重量%至 5.0 重量%的酰胺基(以(CO)NH 计算)。

本发明还提供胶料组合物, 该组合物包含本发明的水性 PUR 聚合物分散体(I)和

(II)亲水化的封端多异氰酸酯, 其中至少 50%的异氰酸酯基团被封闭,

(III)任选的可溶于、可乳化于或可分散于水中的其它聚合物,

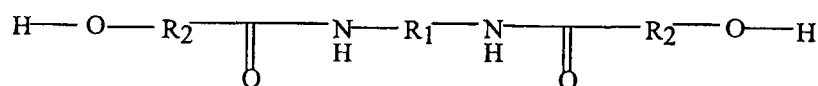
(IV)选自偶联剂、润滑剂、抗静电剂、染料、颜料、流动控制剂、光稳定剂、老化抑制剂或紫外吸收剂的助剂和添加剂。

本发明分散体的聚氨酯-聚脲聚合物(PUR 聚合物)包括以下物质的反应产物:

I.1)一种或多种多异氰酸酯,

I.2a)一种或多种数均分子量为 200-8000 克/摩尔的聚合物多元醇,

I.2b)一种或多种通式(II)的聚酰胺多元醇



其中,

R_1 是具有 2-18 个碳原子的脂族或脂环族基,

R_2 是具有 3-5 个碳原子的脂族基,

I.3)一种或多种分子量为 62-400 且共具有两个或更多个羟基和/或氨基的低分子量化合物,

I.4)任选的一种或多种具有羟基或氨基的化合物,和一种或多种选自 I.5)和/或 I.6)的化合物:

I.5)异氰酸酯-活性、离子型或潜离子型亲水性化合物,

I.6)异氰酸酯-活性、非离子型亲水性化合物。

具体实施方式

除非另有指示,说明书和权利要求书中所用的,包括实施例中所用的所有数字都应看作用词“约”修饰,即使没有明确表示出“约”。此外,文中所述的任何数值范围旨在包括该范围囊括的所有子范围。

合适的组分 I.1)的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯。合适的多异氰酸酯的例子是 1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IBDI)、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、同分异构的二(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷或它们的任何所需异构体含量的混合物、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4-二(2-异氰酸基丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-二(异氰酸甲酯基)苯(XDI)、(S)-烷基-2,6-二异氰酸基己酸酯或(L)-烷基-2,6-二异氰酸基己酸酯。

还可以按比例使用官能度 ≥ 2 的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯包括具有脲

二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯和每分子具有不止2个NCO基团的未改性多异氰酸酯,例如4-异氰酸甲酯基-1,8-辛二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

所述多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物优选是上述种类的只含有与脂族和/或脂环族连接的异氰酸酯基并且平均官能度为2-4、优选为2-2.6、更优选为2-2.4的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。

特别优选的是1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷的异构体,以及它们的混合物。

可用作化合物I.2a)的聚合物多元醇的分子量Mn为400-8000克/摩尔,优选为400-6000克/摩尔,更优选为600-3000克/摩尔。它们的羟值为22-400毫克KOH/克,优选为30-200毫克KOH/克,更优选为40-160毫克KOH/克,它们的OH官能度为1.5-6,优选为1.8-3,更优选为1.9-2.1。

用于本发明的多元醇是聚氨酯涂料技术中已知的有机多羟基化合物,例如典型的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯-聚丙烯酸酯多元醇以及聚氨酯-聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯-聚酯多元醇、聚氨酯-聚醚多元醇、聚氨酯-聚碳酸酯多元醇、聚酯-聚碳酸酯多元醇、苯酚/甲醛树脂,它们可以单独或作为混合物使用。优选的是聚酯多元醇。

非常合适的聚酯多元醇的例子是已知的二醇、任选的三醇和四醇与二羧酸、任选的三羧酸和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚产物。还可使用相应的多羧酸酐或相应的低级醇的多羧酸酯来替代游离的多羧酸制备聚酯。合适的二醇的例子是乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、多亚烷基二醇如聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇和异构体、新戊二醇或羟基新戊酸新戊基二醇酯,优选的是上述最后三种化合物。在此任选额外使用的多元醇的例子是三羟甲基丙烷、丙三醇、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰酸酯。

合适的二羧酸包括,例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基

丁二酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基丁二酸。也可以使用这些酸的酸酐,只要这些酸酐存在。因此,对于本发明,酸酐包括在“酸”的表述中。还可以使用一元羧酸,例如苯甲酸和己酸,前提是多元醇的平均官能度 ≥ 2 。优选的是饱和脂肪酸或芳香酸,例如己二酸或间苯二甲酸。如果合适的话,可以使用相对少量的多元羧酸,例如苯偏三酸。

也可以用作制备聚酯多元醇的反应物的具有端羟基的羟基羧酸是例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。可使用的内酯包括己内酯、丁内酯和同系物。

合适的通式(II)的聚酰胺多元醇 I.2b)通过使至少二官能的胺与 ϵ -己内酯反应得到,所述胺的例子是乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,3-丁二胺、1,2-丁二胺、戊二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、C9-C10 二胺、C13-C27 二胺、1,4-环己基甲基二胺、氨基-3,3,5-三甲基-5-氮甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、1,4-二氨基环己烷、二(4-氨基环己基)甲烷、二亚乙基三胺、壬三胺、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷(Dytek[®] A, DuPont)、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、Laromin[®] C260 (4,4'-二氨基-3,3-二甲基环己基甲烷, BASF AG, DE)、三环癸烷二胺(TCD 二胺)、4,4'-亚甲基二(2,6-二乙基环己胺)、具有与脂族基连接的伯氨基的高分子量聚醚多胺(例如 Huntsman 以名称 Jeffamin[®]出售的种类)。还含有其它官能团(例如羟基)的二官能胺也是合适的,例如 N-羟乙基乙二胺、N-羟丙基乙二胺、N-羟乙基丙二胺、N-羟乙基丁二胺或 N-羟乙基己二胺。

同样合适的是所述的至少二官能的胺的混合物,如果需要,还可以含有其它官能团,包括例如与其它二官能胺的混合物。还可以少量使用单官能胺。然而,在此情况中,至少二官能的胺所占的比例必须至少为 70%。

优选由含伯氨基和仲氨基的二胺与 ϵ -己内酯合成组分 I.2b)。

特别优选的本发明的 PUR 分散体包含选自下组的化合物与 ϵ -己内酯的反应产物: 1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氮甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、二(4-氨基环己基)甲烷的异构体,以及它们的混合物。

为了制备酰胺多元醇,将 1 当量的氨基与 0.9-2.0、优选 1.0-1.3 当量的 ϵ -己内酯反应。该反应可以在室温-200℃的温度下进行,如果合适,可以在催化

剂辅助下进行, 催化剂的例子是锡化合物、叔氨基化合物、四丁醇钛、三烷基膦化合物、六亚甲基二硅氮烷、氢氧化苄基三甲基铵、酸性化合物如对甲苯磺酸。优选使用锡催化剂, 特别优选在无催化剂下进行制备。

用于合成聚氨酯树脂的低分子量多元醇 I.3) 通常具有硬化和/或支化聚合物链的效应。分子量优选为 62-200。合适的多元醇可含有脂族、脂环族或芳族基团。例如, 可以提及的是最多每分子中有约 20 个碳原子的低分子量多元醇, 例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、氢醌二羟乙基醚、双酚 A (2,2-二(4-羟苯基)丙烷)、氢化双酚 A (2,2-二(4-羟基环己基)丙烷) 和它们的混合物, 以及三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇。还可以使用酯二醇, 例如 δ -羟丁基- ϵ -羟基己酸酯、 ω -羟己基- γ -羟基丁酸酯、己二酸(β -羟乙基)酯或对苯二甲酸二(β -羟乙基)酯。

二胺或多胺和酰肼也可用作组分 I.3), 例子是乙二胺、1,2-和 1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-己二胺的异构体混合物、2-甲基-1,5-戊二胺、二亚乙基三胺、1,3-和 1,4-亚二甲苯基二胺、 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -四甲基-1,3-和-1,4-亚二甲苯基二胺和 4,4'-二氨基二环己基甲烷、二甲基乙二胺、肼或己二酰肼。

原则上也适合作为 I.3) 的是含有对 NCO 基团具有不同活性的活性氢的化合物, 例如除了含有伯氨基, 还含有仲氨基, 或者除了含有氨基(伯氨基或仲氨基), 还含有 OH 基的化合物。

这类物质的例子是伯胺/仲胺, 例如 3-氨基-1-甲氨基丙烷、3-氨基-1-乙氨基丙烷、3-氨基-1-环己氨基丙烷、3-氨基-1-甲氨基丁烷, 以及烷醇胺, 例如 N-氨乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇胺或新戊醇胺。优选的是二乙醇胺。

聚氨酯树脂还可以任选地包括单元 I.4), 该单元在各情况中位于链端, 保护聚氨酯树脂。这些单元一方面由对 NCO 基团具有活性的单官能化合物得到, 这些单官能化合物例如单胺, 特别是一元仲胺, 或者单醇。可提及的例子包括以下: 乙醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲氨基丙胺、二乙基(甲基)氨基丙胺、

吗啉、哌啶和/或它们的合适取代衍生物、二伯胺和单羧酸的酰胺胺、二伯胺的单酮亚胺(monoketimes)、伯/叔胺例如 N,N-二甲基氨基丙胺等。

离子型和潜离子型亲水性化合物 I.5)是指含有至少一个异氰酸酯-活性基团和至少一个-COOY、-SO₃Y、-PO(OY)₂ (例如, Y = H、NH₄⁺、金属阳离子)、-NR₂、-NR₃⁺ (R = H、烷基、芳基)之类的官能团的所有化合物, 其与水性介质相互作用, 达到依赖 pH 的分解平衡, 从而具有负电荷、正电荷或中性电荷。优选的异氰酸酯-活性基团是羟基或氨基。

符合组分 I.5)的定义的合适离子型或潜离子型亲水性化合物是例如一羟基和二羟基羧酸、一氨基和二氨基羧酸、一羟基和二羟基磺酸、一氨基和二氨基磺酸、一羟基和二羟基磷酸或一氨基和二氨基磷酸以及它们的盐, 例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基)乙磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺-β-乙磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI 和丙烯酸的加合物(EP-A 0 916 647, 实施例 1)以及它们的碱金属盐和/或铵盐; 亚硫酸氢钠和丁-2-烯-1,4 二醇的加合物、聚醚磺酸酯、2-丁烯二醇和 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物(例如在 DE-A 2 446 440 (第 5-9 页, 通式 1-111)中描述的), 以及含有能够转化为阳离子基团的单元(例如基于胺的单元)的化合物如 N-甲基二乙醇胺, 作为亲水性合成组分。另外, 可以使用环己基氨基丙磺酸(CAPS)(例如, WO-A 01/88006 中所描述的)作为符合组分 I.5)定义的化合物。

优选的离子型或潜离子型化合物 I.5)是那些具有羧酸或羧酸盐(酯)基和/或磺酸盐(酯)基和/或铵基的化合物。特别优选的离子型化合物 I.5)是那些含有羧酸和/或磺酸盐(酯)基作为离子或潜离子基团的化合物, 例如 N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸的盐、2-(2-氨基乙基)乙磺酸的盐或 IPDI 和丙烯酸的加合物的盐(EP-A 0 916 647, 实施例 1), 以及二羟甲基丙酸的盐。

符合组分 I.6)的定义的合适的非离子型亲水性化合物是例如含有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚包括 30-100 重量%的来自环氧乙烷的单元。

非离子型亲水性化合物还包括例如平均每分子含有 5-70、优选 7-55 个环氧乙烷单元的一羟基聚氧化烯聚醚醇, 例如通过常规方法对合适的起始分子进

行烷氧基化得到的(例如, Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 第4版, 第19卷, Verlag Chemie, Weinheim 第31-38页)。

合适的起始分子的例子是饱和一元醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、同分异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、同分异构的甲基环己醇或羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇、二甘醇单烷基醚, 例如二甘醇单丁醚; 不饱和醇, 例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇; 芳香醇, 例如苯酚、同分异构的甲酚或甲氧基苯酚; 芳脂族醇, 例如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇; 一元仲胺, 例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-和 N-乙基环己胺或二环己胺; 以及杂环仲胺, 例如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑。优选的起始分子是饱和一元醇。特别优选的是使用二甘醇单丁醚作为起始分子。

特别地, 适用于烷氧基化反应的环氧烷烃是环氧乙烷和环氧丙烷, 它们可以任何顺序或者作为混合物用于烷氧基化反应。

聚氧化烯聚醚醇是直链聚环氧乙烷聚醚或者是其中至少 30 摩尔%、优选至少 40 摩尔%的环氧烷烃单元是环氧乙烷单元的混合聚氧化烯聚醚。优选的非离子化合物是含有至少 40 摩尔%环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔%环氧丙烷单元的单官能混合聚氧化烯聚醚。

对于 PUR 聚合物(I), 优选使用符合组分 I.5)和 I.6)的定义的离子型和非离子型亲水试剂的组合。特别优选的组合是非离子型和阴离子型亲水试剂的组合。

优选使用 5 重量%至 45 重量%的组分 I.1)、50 重量%至 90 重量%的组分 I.2)、共 1 重量%至 30 重量%的化合物 I.3)和 I.4)、最多不超过 12 重量%的组分 I.5)、最多不超过 15 重量%的组分 I.6), 其中 I.2)由组分 I.2a)和 I.2b)组成, I.5)和 I.6)总共为 0.1-27 重量%, 所有组分的总和为 100 重量%。

特别优选使用 10 重量%至 40 重量%的组分 I.1)、60 重量%至 85 重量%的组分 I.2)、共 1 重量%至 25 重量%的化合物 I.3)和 I.4)、最多不超过 10 重量%的组分 I.5)、最多不超过 10 重量%的组分 I.6), 其中 I.2)由组分 I.2a)和 I.2b)组成, I.5)和 I.6)总共为 0.1-20 重量%, 所有组分的总和为 100 重量%。

特别优选使用 15 重量%至 40 重量%的组分 I.1)、60 重量%至 82 重量%的组分 I.2)、共 1 重量%至 20 重量%的化合物 I.3)和 I.4)、最多不超过 8 重量%的组分 I.5)、最多不超过 10 重量%的组分 I.6)，其中 I.2)由组分 I.2a)和 I.2b)组成，I.5)和 I.6)总共为 0.1-18 重量%，所有组分的总和为 100 重量%。

本发明的涂料组合物包含可以其水性 PUR 分散体(I)的形式使用的 PUR 聚合物(I)。

制备水性 PUR 分散体(I)的方法可以在一个或多个阶段中以均相进行，或者在多阶段反应的情况中部分地以分散相的形式进行。在 I.1)-I.6)的部分或完全加聚反应之后，进行分散、乳化或溶解的步骤。该步骤之后任选地在分散相中进行进一步的加聚或改性反应。

为了制备水性 PUR 分散体(I)，可以使用现有技术中已知的所有方法，例如预聚物混合法、丙酮法或熔融分散法。优选通过丙酮法制备 PUR 分散体(I)。

为了通过丙酮法制备 PUR 分散体(I)，不应含有任何伯氨基或仲氨基的组分 I.2a)至 I.6)和多异氰酸酯组分 I.1)通常全部或部分地包含在制备异氰酸酯官能聚氨酯预聚物的初始进料中，如果需要，用与水混溶但对异氰酸酯基团呈惰性的溶剂稀释，将任选稀释的混合物加热到 50-120℃ 的温度。可使用聚氨酯化学领域中已知的催化剂来加快异氰酸酯加成反应。优选的是二月桂酸二丁基锡。

合适的溶剂通常是脂族酮官能溶剂，例如丙酮、丁酮，溶剂不仅可以在制备开始时加入，而且如果需要，也可以之后分批加入。优选的是丙酮和丁酮。

然后，计量加入在反应开始时可能没有加入的组分 I.1)-I.6)。

在聚氨酯预聚物的制备中，异氰酸酯基与异氰酸酯-活性基团的摩尔比为 1.0-3.5，优选为 1.1-3.0，更优选为 1.1-2.5。

组分 I.1)-I.6)形成预聚物的反应部分或完全地进行，但是优选完全进行。因此，得到在本体(无溶剂)或溶液中含有游离异氰酸酯基的聚氨酯预聚物。

在聚氨酯预聚物制备后或者如果还没有在起始分子中进行聚氨酯预聚物制备的话，则在制备的同时就可以部分或完全形成阴离子型和/或阳离子型分散基团的盐。在阴离子基团的情况下，可以使用碱来完成，这些碱例如叔胺，诸如每个烷基中具有 1 到 12 个、优选 1 到 6 个碳原子的三烷基胺。它们的例子

是三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺和二异丙基乙基胺。烷基也可以(例如)带有羟基,例如在二烷基单烷醇胺、烷基二烷醇胺和三烷醇胺的情况下。可使用的中和剂也可以是任选的无机碱,诸如氨水或氢氧化钠和/或氢氧化钾。优选的是三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙基胺。

碱的摩尔量在阴离子基团的摩尔量中占 50%至 100%,优选为 70%至 100%。在阳离子基团的情况下,使用硫酸二甲酯、磷酸或丁二酸。如果只使用含有醚基团的非离子型亲水化合物 I.6),则可以省去中和步骤。在分散用的水中已经含有中和剂时,中和可以在分散的同时进行。

如果还没有发生或者只是部分地发生,则随后在该方法的其它步骤中借助如丙酮或丁酮之类的脂族酮将所得的预聚物溶解。

然后, NH_2 -官能和/或 NH -官能组分可与剩余的异氰酸酯基反应。该链增长/终止反应可以在分散前或分散时在溶剂中进行,或者在分散后在水中进行。链增长反应优选在分散前在水中进行。

其中,链增长反应使用符合 I.5)定义的含有 NH_2 或 NH 基的化合物进行,优选在分散前对预聚物进行链增长反应。

链增长的程度,即用于链增长的化合物的 NCO -活性基团对预聚物的游离 NCO 基团的当量比为 40%至 150%,优选为 70%至 120%,更优选为 80%至 120%。

原则上,胺组分[I.3)、I.4)、I.5)]可以任选地以任何可能的加料顺序、单独或作为混合物、以水或溶剂稀释的形式使用在本发明方法中。

如果水或有机溶剂还用作稀释剂,则稀释剂的含量优选为 70 重量%至 95 重量%。

由预聚物制备 PUR 分散体(I)在链增长反应后进行。为此目的,将已经溶解的和经过链增长的聚氨酯聚合物加入到分散用的水中,如果需要的话,在强剪切作用下如强搅拌下进行,或者相反地,将分散用的水搅拌到预聚物溶液中。优选将水加入到已经溶解的预聚物中。

分散步骤后仍然存在于分散体中的溶剂一般通过蒸馏除去。即使在分散过程中除去溶剂也是可以的。

取决于中和的程度和离子基团的含量,可以使分散体变得非常细,以致该

分散体的外观实际与溶液一样，尽管也可能有非常粗的制剂，但是同样是足够稳定的。

本发明的 PUR 分散体(I)的固体含量为 20 重量%至 70 重量%，优选为 30 重量%至 65 重量%，更优选为 35 重量%至 62 重量%。

使用的交联剂 II)是封端多异氰酸酯，如果合适，该交联剂为可分散于水或可溶于水的形式，或者作为水性分散体或水溶液使用。

在包含本发明的 PUR 聚合物分散体的胶料中，封端多异氰酸酯 II)可以非亲水化的形式存在；例如，它们可以在制备本发明的聚氨酯分散体的分散阶段之前加入，这样聚氨酯分散体就对封端多异氰酸酯具有乳化或分散效应。

封端多异氰酸酯(II)同样可作为水溶液或水性分散体使用。多异氰酸酯 II)的溶液或分散体的固体含量为 10 重量%至 70 重量%，优选为 20 重量%至 60 重量%，更优选为 25 重量%至 50 重量%，溶剂部分 G)在整个组合物中所占的比例优选小于 15 重量%，更优选小于 10 重量%，特别优选小于 5 重量%。

封端多异氰酸酯 II)的(平均)NCO 官能度为 2.0-5.0，优选为 2.3-4.5，异氰酸酯基(封端和未封端的)的含量为 5.0-27.0 重量%，优选为 14.0 重量%至 24.0 重量%，单体二异氰酸酯的含量小于 1 重量%，优选小于 0.5 重量%。可分散于水和/或可溶于水的封端多异氰酸酯 II)的多异氰酸酯 A)的异氰酸酯基至少 50 %、优选至少 60 %、更优选至少 70 %为封闭形式。

可通过现有技术中已知的方法来制备可分散于水的封端多异氰酸酯 II)(例如，DE-A 2 456 469，第 7-8 栏，实施例 1-5 和 DE-A 2 853 937，第 21-26 页，实施例 1-9)。

为了制备含有可分散于水的封端多异氰酸酯 II)的水溶液或水性分散体，通常的方法是使用一定量的水，这样所得的分散体或溶液的固体含量分别为 10 重量%至 70 重量%，优选为 20 重量%至 60 重量%，更优选为 25 重量%至 50 重量%。

组分 III)的例子是聚酯聚合物、聚氨酯、丙烯酸类聚合物、乙烯基聚合物如聚乙酸乙烯酯、聚氨酯分散体、聚丙烯酸酯分散体、聚氨酯-聚丙烯酸酯混合分散体、聚乙烯基醚和/或聚乙烯基酯分散体、聚苯乙烯分散体和/或聚丙烯腈分散体。

助剂和添加剂作为组分 IV)加入到胶料组合物中。这些助剂和添加剂可以是偶联剂、润滑剂、抗静电剂或其它本领域技术人员众所周知的涂料添加剂,例如染料、颜料、流动控制助剂、光稳定剂、老化抑制剂和紫外吸收剂。

作为偶联剂,可以使用已知的硅烷偶联剂,例如 3-氨丙基三甲氧基-和/或-三乙氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。以胶料组合物的总重量为基准计,本发明的胶料组合物中硅烷偶联剂的浓度优选为 0.05-2 重量%,更优选为 0.15 重量%至 0.85 重量%。

本发明还提供一种制备本发明的胶料组合物的方法,该方法的特征是:在搅拌下,向混合容器中加入水、粘合剂(I)和固化剂(II),然后加入润滑剂(IV)和任选的来自组分(IV)的其它助剂,然后将 pH(20℃)调节到 5-7,加入来自组分(IV)的偶联剂的水解产物。

本发明的包含 PUR 聚合物分散体的胶料组合物还包含一种或多种非离子型和/或离子型润滑剂作为组分 IV)的一部分,例如脂肪醇或脂肪胺的聚亚烷基二醇醚,具有 12-18 个碳原子的脂肪酸的聚亚烷基二醇醚和甘油酯,聚亚烷基二醇,聚亚烷基二醇和/或亚烷基胺的具有 12-18 个碳原子的高级脂肪酸酰胺,季氮化合物,例如乙氧基化的咪唑啉鎓盐,矿物油和蜡。以胶料组合物的总重量为基准计,使用的润滑剂的总浓度优选为 0.05 重量%至 1.5 重量%。

胶料组合物还可包含一种或多种抗静电剂。可提及的例子包括氯化锂、氯化铵、Cr(III)盐、有机钛化合物、硫酸芳烷基酯或磺酸芳烷基酯、芳基聚乙二醇醚磺酸酯或季氮化合物。抗静电剂的浓度优选为 0.01 重量%至 0.8 重量%。

可通过本领域技术人员已知的方法制备胶料组合物。较佳地,将水加入到合适的混合容器中,并在搅拌下加入粘合剂、固化剂,然后加入润滑剂和来自组分 IV)的任何其它助剂。然后,将 pH 值调节到 5-7,加入来自组分 IV)的偶联剂的水解产物。在进一步搅拌 15 分钟后,胶料组合物即可使用,如果合适,可以在调节 pH 之后施用。

可以通过任何合适的方法,例如使用喷涂器或辊涂器等装置,将胶料组合物施涂到合适的基材上,然后固化。合适的基材是玻璃纤维或碳纤维。

本发明还提供用本发明的包含水性 PUR 聚合物分散体的胶料组合物涂布的玻璃纤维或碳纤维。

适用于涂胶玻璃纤维的玻璃类型不仅包括已知的用于玻璃纤维制造的玻璃类型，例如依据 DIN 1259-1 的 E、A、C 和 S 玻璃，还包括玻璃纤维生产商的其它常规产品。在上述玻璃类型中，E 玻璃纤维由于不受碱的影响、高拉伸强度和高弹性模量，对于生产连续玻璃纤维、增强塑料是最重要的。

玻璃纤维的生产方法、涂胶方法和随后的处理方法是已知的，例如在 K.L. Loewenstein “The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres”, Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983 中进行了描述。

实施例

除非另有说明，所有百分数应理解为指重量百分数。

所用的物质和缩写：

二氨基磺酸盐：	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45%，在水中)
Desmophen [®] 2020：	聚碳酸酯多元醇，OH 值为 56 毫克 KOH/克，数均分子量为 2000 克/摩尔(Bayer AG, Leverkusen, 德国)
PolyTHF [®] 2000：	聚四亚甲基二醇多元醇，OH 值为 56 毫克 KOH/克，数均分子量为 2000 克/摩尔(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)
PolyTHF [®] 1000：	聚四亚甲基二醇多元醇，OH 值为 112 毫克 KOH/克，数均分子量为 1000 克/摩尔(BASF AG, Ludwigshafen, 德国)
聚醚 LB 25：	基于环氧乙烷/环氧丙烷的单官能聚醚，其数均分子量为 2250 克/摩尔，OH 值为 25 毫克 KOH/克 (Bayer AG, Leverkusen, 德国)
KV 1386	亲水剂 (BASF AG, Ludwigshafen, 德国)

Breox[®]50-A 140

润滑剂(BP Chemicals, GB)

依据 DIN-EN ISO 3251 测定固体含量。

除非另有说明, 依据 DIN-EN ISO 11909 用容量分析测定 NCO 含量。

交联剂分散体(组分 II):

将 147.4 克基于 1,6-己二异氰酸酯(HDI)的 NCO 含量为 23.0%的含有缩二脲基的多异氰酸酯与 39.2 克聚醚 LB 25 在 100℃搅拌 30 分钟。然后, 在 20 分钟内, 在搅拌下以使混合物的温度不超过 110℃的速率加入 493.0 克己内酰胺。将该混合物在 110℃搅拌, 直到达到理论 NCO 值。然后, 冷却至 90℃, 在 2 分钟内, 计量加入 152.5 克亲水剂 KV 1386 和 235.0 克水的混合物。然后加入 3325.1 克水进行分散。然后搅拌 2 小时, 得到固体含量为 30.0%的储存稳定的水性分散体。

制备聚酰胺多元醇

实施例 1: 聚酰胺多元醇

在氮气下, 向配置搅拌设备、加热和回流冷凝器的 2 升反应容器中加入 748 克异佛尔酮二胺 IPDA(8.8 当量氨基), 将该初始加料在搅拌下加热到 80℃。然后在 20 分钟内, 计量加入 1003.2 克己内酯(8.8 当量), 使温度升高到 120℃。在 120℃保持 3 小时, 将批料冷却, 取出透明粘性产物。

实施例 2: 对比例 PUR 分散体(组分 I)

将 1530.0 克基于己二酸和己二醇的双官能聚酯多元醇(平均分子量 1700 克/摩尔, OHN=约 66 毫克 KOH/克物质)和 67.50 克聚醚 LB 25 加热到 65℃。然后在 65℃, 在 5 分钟内加入 455.1 克异佛尔酮二异氰酸酯, 将该混合物在 100℃搅拌, 直到达到 4.6%的理论 NCO 值。在 50℃, 用 2781 克丙酮溶解得到的预聚物, 然后在 10 分钟内计量加入 139.1 克异佛尔酮二胺和 247.2 克丙酮的溶液。然后, 在 5 分钟内计量加入 46.0 克二氨基磺酸盐、4.80 克水合肼和 239.1 克水的溶液。然后搅拌 15 分钟。然后在 10 分钟内, 通过加入 3057 克水进行

分散。通过真空蒸馏除去溶剂，然后得到固体含量为 40.1%、粒度为 207 纳米的储存稳定的 PUR 分散体。

实施例 3: PUR 分散体(组分 I, 本发明)

将 252.0 克基于己二酸和己二醇的双官能聚酯多元醇(平均分子量 1700 克/摩尔, OHN=约 66 毫克 KOH/克物质)、11.3 克聚醚 LB 25 和 19.7 克实施例 1 的聚酰胺多元醇加热到 65℃。然后在 65℃, 在 5 分钟内加入 49.7 克异佛尔酮二异氰酸酯和 37.6 克 1,6-己二异氰酸酯, 将该混合物在 100℃搅拌, 直到达到 5.6%的理论 NCO 值。在 50℃, 用 658.2 克丙酮溶解预聚物, 然后在 10 分钟内计量加入 29.2 克异佛尔酮二胺和 51.9 克丙酮的溶液。然后, 在 5 分钟内计量加入 9.7 克二氨基磺酸盐、1.0 克水合肼和 50.6 克水的溶液。然后搅拌 15 分钟。然后在 10 分钟内, 通过加入 550.4 克水进行分散。通过真空蒸馏除去溶剂, 然后得到固体含量为 40.2%、粒度为 172 纳米的储存稳定的 PUR 分散体。

应用实施例

按照以下制备组合物:

向混合容器中加入一半指定量的水, 然后在搅拌下, 连续加入本发明的 PUR 分散体、成膜树脂、交联剂分散体和润滑剂(Brecox® 50-A 140, BP Chemicals, GB)。然后用乙酸将 pH 值调节到 5-7, 按照制造商指示制备的 3-氨丙基三乙氧基硅烷(A 1100, UCC, New York, USA)的水合产物作为偶联剂水溶液加入。然后, 再搅拌 15 分钟后, 该胶料即可使用。

然后, 如果合适, 在调节 pH 值至 5-7 之后, 将胶料组合物施涂到玻璃纤维上。经过涂胶的玻璃纤维随后进行切割, 干燥, 混入聚酰胺 6 或聚酰胺 6.6 中(GF 部分=30%)

表 1

详细显示了胶料组合物:

	胶料 1 对比例	胶料 2 本发明
水	42.0 千克	42.0 千克
PUR 分散体	12.0 千克	12.0 千克
	实施例 2	实施例 3
交联剂分散体	8.0 千克	8.0 千克
偶联剂	0.6 千克	0.6 千克
润滑剂	0.4 千克	0.4 千克
水	37.0 千克	37.0 千克
总和	100.0 千克	100.0 千克
聚酰胺 6,6		
拉伸强度[兆帕]	191	192
冲击强度 ISO 179 1eU [千焦/米 ²]	75	87
冲击强度 ISO 180 1A [千焦/米 ²]	10	11
聚酰胺 6		
拉伸强度[兆帕]	179	181
冲击强度 ISO 179 1eU [千焦/米 ²]	71	82
冲击强度 ISO 180 1A [千焦/米 ²]	10	12

聚酰胺 6 和聚酰胺 6,6 都具有冲击强度表明使用本发明的胶料可以取得明显的改善。

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描述仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。