

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 18/34
C08G 18/38 C08G 18/08
C09D175/04 D06M 15/564



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805823.2

[43] 公开日 2004 年 5 月 5 日

[11] 公开号 CN 1494560A

[22] 申请日 2002.2.28 [21] 申请号 02805823.2
[30] 优先权
[32] 2001. 3. 1 [33] DE [31] 10109803.0
[86] 国际申请 PCT/EP2002/002201 2002.2.28
[87] 国际公布 WO02/070578 德 2002.9.12
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.1
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 V·安德烈 W·贝尔特莱夫
K·黑贝勒 H·梅费尔特
K·施密特 W·施雷普

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 带有氨酯基团和/或脲基团的阴离子
聚合物用于改进表面的用途

[57] 摘要
本发明涉及粒状、线形、片状或三维结构体，
该结构体至少在其表面上包含亲水化量的至少一种
带有氨酯基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合
物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种粒状、线形、片状或三维结构体，该结构体至少在其表面上包含亲水化量的至少一种带有氨酯基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合物，其中氨酯基团和/或脲基团的含量是至少2mol/kg聚合物。

2. 根据权利要求1的结构体，其中聚合物中的阴离子基团含量是0.1-5mol/kg。

3. 根据前述权利要求中任一项的结构体，其是线形或片状纺织品的形式。

4. 根据权利要求3的结构体，其中所述纺织品是从合成纤维制成的。

5. 根据权利要求1或2的结构体，其是塑料膜或塑料模塑品的形式。

6. 根据前述权利要求中任一项的结构体，其中从以下物质获得所述聚合物：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物，

以及，在适宜时，从至少一种不同于b) 并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得，

其中组分b) 包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物，或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在。

7. 一种从以下物质获得的聚合物：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物，

以及，在适宜时，从至少一种不同于b) 并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得，

其中组分b)包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物,或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在,和其中在聚合物中的氨酯基团和/或脲基团的含量是至少2mol/kg聚合物。

8. 从以下物质获得的聚合物用于改进固体的表面性能的用途:

a) 至少一种多异氰酸酯;

b)至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物,

以及,在适宜时,从至少一种不同于b)并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得,

其中组分b)包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物,或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在。

9. 一种改进粒状、线形、片状或三维结构体的表面性能的方法,其中向这些结构体的表面上施用有效量的从以下物质获得的聚合物:

a) 至少一种多异氰酸酯;

b)至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物,

以及,在适宜时,从至少一种不同于b)并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得,

其中组分 b) 包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物,或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在。

10. 一种改进粒状、线形、片状或三维结构体的表面性能的方法,其中用有效量的从以下物质获得的聚合物改进组成这些结构体的材料并从这些材料生产所述结构体:

a) 至少一种多异氰酸酯;

b)至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物，
以及，在适宜时，从至少一种不同于b)并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得，

其中组分 b) 包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物，或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在。

带有氨酯基团和/或脲基团的阴离子聚合物用于改进表面的用途

本发明涉及一种粒状、线形、片状或三维结构体，该结构体至少在其表面上包含一种亲水化量的带有氨酯基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合物。本发明还涉及一种从至少一种引入的多异氰酸酯以及至少一种引入的具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团和至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物获得的聚合物，以及涉及一种改进粒状、线形、片状或三维结构体的表面性能的方法。

由合成材料例如热固性塑料或热塑性塑料制成的制品通常具有疏水性的表面性能。但是，如果要将粘合剂或者涂料或油墨或油漆或清漆涂布到制品上，通常不希望有疏水性能，这是因为大多数粘合剂、涂料组合物和油漆对疏水性表面仅仅具有不足的粘合性。在纺织品片材、特别是在非织造织物中，也不希望有疏水性能。非织造织物的用途例如是用于清洁、擦拭或洗碟的布料以及台布。在这些应用中，重要的是当擦拭溅出的液体例如牛奶、咖啡等时它们能被快速且完全地吸收，以及湿表面能尽可能完全地干燥。用清洁布吸收液体变得越来越快，这是因为它们在纤维表面上的输送变得更快，具有亲水性表面的纤维被含水液体容易且快速地润湿。

有许多使膜或模塑品表面亲水化的方法。例如，塑料制品的表面可以被气态氟活化。但是，该方法要求使用高毒性气体氟的操作，同时增加了设备成本。另外的方法是电晕和等离子体处理，用于提高各种材料例如塑料或金属的表面的亲水性。

为了改进非织造织物的吸水性能，也使用表面活性亲水化试剂，例如乳化剂、表面活性剂或润湿剂。它们具有优异的初始亲水性能。但是，这些非织造织物的缺点在于亲水剂逐渐被水或其它含水介质洗掉。

在与水重复接触之后，产品愈来愈呈疏水性。公知的表面活性剂的另一个缺点在于水的表面张力显著下降，使得在许多应用中，特别是在用于卫生或尿布应用的非织造织物中，对渗透的敏感性和所吸收液体的润湿作用不利地增加。

WO98/27263公开了一种用于纤维的稳定亲水性聚合物涂料，纤维由聚酯或由聚丙烯等制备。该涂料含有特定的聚氧丙基胺或聚氧化丙烯聚合物，或者含对苯二甲酸乙二酯单元的亲水性聚酯聚合物。

WO97/00351公开了用于聚酯纤维、聚乙烯纤维或聚丙烯纤维以及用于相应织造纤维的耐久性亲水聚合物涂料。该涂料含有亲水性共聚酯以及聚氧化丙烯聚合物。

未公开的德国专利申请P 100 29 026.4描述了带有氨酯基团和/或脲基团的阳离子聚合物用于改进表面的用途。

本发明的目的是提供一种粒状、线形、片状或三维的具有亲水性能的结构体，还涉及一种提高这种结构体的表面亲水性能水平的方法。

该目的通过一种粒状、线形、片状或三维的结构体来实现，该结构体至少在其表面上包含亲水化量的至少一种带有氨酯基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合物，其中氨酯基团和/或脲基团的含量是至少2摩尔/千克聚合物。

本发明的结构体的优选实施方案是线形或片状织物。本发明的结构体的其它优选实施方案是塑料膜和塑料模塑品。

为了本发明的目的，粒状结构体包括从细颜料到宏观颗粒的范围。它们特别包括粒度为1nm至10mm、特别是10nm至1mm的那些，它们优选分散在或可分散在介质中。可以提到的例子是颜料，无机或金属填料，以及非活性有机材料。

为了本发明的目的，“线形结构体”特别是纤维、丝、纱、线等。

“片状结构体”特别是织造品、针织品、毡、网，或非织造织物，优选后者。非织造织物如下获得：铺置纤维网，然后通过各种方法将其固化，得到非织造织物。例如，网用含水粘合剂例如聚合物胶乳处理，然后，在

去除多余的粘合剂之后的适当时候, 进行干燥, 在适当时候进行固化。其它片状结构体是膜、纸张和相应的二维结构体。

为了本发明的目的, 片状织物结构体还包括织物组合物, 例如地毯、背衬织物、层压织物等。

三维结构体通常是各种尺寸的模塑品。它们包括特别是从木材、纸张、金属、塑料、陶瓷基质以及从由天然或合成纤维组成的绒毛、织物等形式的织造织物制成的模塑品。

本发明结构体的优选实施方案是线形或片状织物结构体。本发明结构体的其它优选实施方案是塑料膜和塑料模塑品。

根据本发明使用的结构体优选包含至少一种天然或合成的聚合物材料。

合适的聚合物材料例如是具有显著疏水表面性能的聚合物, 可以通过具有至少一个烯属不饱和双键的单体进行自由基聚合而获得。合适的单体例如选自 α, β -烯属不饱和单羧酸或二羧酸与一元醇形成的酯, α, β -烯属不饱和单羧酸或二羧酸与N-烷基-或N,N-二烷基胺形成的酰胺, 乙烯基醇或烯丙醇与单羧酸形成的酯, 乙烯基醚, 乙烯基芳族化合物, 乙烯基卤化物, 亚乙烯基卤化物, (甲基)丙烯腈, 单烯烃和二烯烃, 以及它们的混合物。其它合适的聚合物材料是聚酰胺, 聚酯, 聚醛树脂, 环氧树脂和聚氨酯。聚合物材料可以单独使用或者以混合物的形式使用。

优选的聚合物材料是:

1、单烯烃或二烯烃的聚合物, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚-1-丁烯、聚4-甲基-1-戊烯、聚异戊二烯和聚丁二烯, 以及环烯烃的聚合物, 环烯烃例如是环戊烯或降冰片烯;

2、单烯烃或二烯烃彼此之间或它们与至少一种其它上述烯属不饱和单体形成的共聚物;

3、乙烯基芳族化合物, 特别是聚苯乙烯、聚(对-甲基苯乙烯)和聚(α -甲基苯乙烯);

4、乙烯基芳族化合物的共聚物，例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或与丙烯酸类化合物的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-丁二烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯腈-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物；

5、乙烯基芳族化合物（例如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯）的接枝共聚物，例如苯乙烯接枝到聚丁二烯上；

6、含卤素的均聚物或共聚物，例如乙烯基卤化物或亚乙烯基卤化物的均聚物或共聚物；

7、衍生自 α, β -不饱和酸或其衍生物的聚合物，例如聚丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺和聚(甲基)丙烯腈；

8、具有显著疏水表面性能的聚氨酯；

9、聚酰胺和共聚酰胺，例如衍生自二胺和二羧酸，和/或衍生自氨基酸，或衍生自相应的内酰胺，例如尼龙-4、尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6,10、尼龙-6,9、尼龙-6,12、尼龙-4,6、尼龙-12,12、尼龙-11、尼龙-12，芳族聚酰胺，等；

10、聚脲，聚酰亚胺，聚酰胺酰亚胺，聚醚酰亚胺，聚酯酰亚胺，聚乙内酰脲和聚苯并咪唑；

11、聚酯，衍生自二羧酸和二醇，和/或衍生自羟基羧酸，和/或衍生自相应的内酯；

12、聚碳酸酯和聚酯碳酸酯；

13、交联聚合物，衍生自醛和衍生自酚、脲，或蜜胺，例如苯酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂和蜜胺-甲醛树脂；

14、可交联的丙烯酸树脂，衍生自取代的丙烯酸酯，例如衍生自环氧丙烯酸酯，衍生自聚氨酯丙烯酸酯，或衍生自聚酯丙烯酸酯；

15、环氧树脂，例如衍生自脂族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油基化合物，例如由双酚A的二缩水甘油醚得到的产品；

16、上述聚合物的双组分或多组分共混物（聚合物共混物）。

优选那些粒状、线形、片状或三维的结构体，它包含至少一种选自如下的聚合物：聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈、聚芳族化合物、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚氨酯以及上述聚合物的混合物（聚合物共混物）。

根据本发明使用的优选结构体是合成纤维，特别是从聚烯烃（例如聚乙烯或聚丙烯）、单烯烃彼此之间或与其它烯属不饱和单体的共聚物、聚酯、聚丙烯腈或聚酰胺（例如尼龙-6或尼龙-6,6）制成的那些合成纤维。

根据本发明使用的优选结构体是片状结构体，特别是膜或箔。它们优选包括选自如下的聚合物：聚烯烃，例如聚乙烯和/或聚丙烯；卤代单体的聚合物，例如聚氯乙烯和/或聚四氟乙烯；聚酯，以及它们的混合物。

根据本发明使用的另一个优选结构体是模塑品。它优选包括至少一种选自如下的聚合物：聚烯烃，例如聚乙烯和/或聚丙烯；聚芳族化合物，例如聚苯乙烯；卤代单体的聚合物，例如聚氯乙烯和/或聚四氟乙烯；聚酯；聚丙烯腈；苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；聚酰胺，例如尼龙-6和/或尼龙-6,6；聚氨酯以及它们的混合物。根据本发明，为了改进表面性能，使用至少一种具有氨基基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合物。

优选从以下物质获得的聚合物：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物，

以及在适宜时，从至少一种不同于b)并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得。该聚合物总是含有一些阴离子基团（负电性）。具有负电荷的基团可以从在组分b)化合物中和/或在聚合物中能通过脱质子化而转化成阴离子基团的那些（未带电）基团获得。至少一部分在聚合物中能转化成阴离子基团的初始基团然后以它们与至少一种中和（脱质子化）剂的反应产物形式存在。

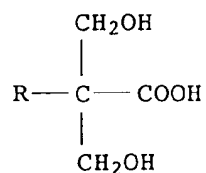
多异氰酸酯a) 优选地选自如下物质: 具有2-5个异氰酸酯基团的化合物, 具有2-5个平均数目的异氰酸酯基团的异氰酸酯预聚物, 具有游离NCO基团的二异氰酸酯或多异氰酸酯的低聚物, 例如具有异氰脲酸酯基团、缩二脲基团和/或脲基甲酸酯基团的化合物, 以及它们的混合物。其它合适的化合物是除了游离异氰酸酯基团之外或代替游离异氰酸酯基团具有能释放异氰酸酯基团或象异氰酸酯基团那样进行反应的官能团的那些化合物。它们例如是具有封端异氰酸酯基团或脲二酮基团的化合物。具有异氰脲酸酯基团的化合物特别是简单的三异氰酸酯基异氰脲酸酯, 即二异氰脲酸酯的环状三聚体, 或它们的具有多于一个异氰脲酸酯环的高级同系物的混合物。具有缩二脲基团的化合物可以通过三分子的二异氰酸酯与一分子的水进行加成反应来获得。封端的异氰酸酯基团是在与封端剂的反应期间形成的, 它在封端的异氰酸酯基团被加热到至少等于公知的脱封端温度时再次释放出异氰酸酯基团。用于将异氰酸酯基团封端(封闭或保护)的化合物是本领域技术人员公知的常用化合物。这些化合物例如是酚类、己内酰胺、咪唑、吡唑、吡唑啉、1,2,4-三唑、二酮基哌嗪、丙二酸酯和脲。

优选使用脂族的、脂环族的或芳族的二异氰酸酯作为组分a)。合适的脂族二异氰酸酯优选具有含4-12个碳原子的烃基。合适的脂环族或芳族二异氰酸酯优选具有含6-15个碳原子的脂环族或芳族烃基, 或含7-15个碳原子的芳脂族烃基。合适的二异氰酸酯例如是四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,3,3-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2-二(4-异氰酸酯基环己基)丙烷、亚苯基1,4-二异氰酸酯、甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯, 以及它们的异构体混合物(例如80%的2,4-异构体和20%的2,6-异构体), 萘1,5-二异氰酸酯, 二苯基甲烷2,4-和4,4'-二异氰酸酯, 邻-和间-苯二甲撑二异氰酸酯, 四甲基苯二甲撑二异氰酸酯, 二(4-异氰酸酯基环己基)甲烷的异构体, 例如反式/顺式、顺式/顺式、和顺式/反式异构体, 以及它们的混合物。优选使用的二异氰酸酯混合物是甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物, 特别是约80%的2,4-异构体和20%的2,6-异

构体的甲苯二异氰酸酯异构混合物。还优选包含至少一种芳族二异氰酸酯和至少一种脂族和/或脂环族二异氰酸酯的混合物。脂族和/或脂环族二异氰酸酯与芳族二异氰酸酯之间的混合比率优选在约4:1至1:4的范围内。特别优选含甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯、以及六亚甲基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯的混合物,合适的三异氰酸酯例如是三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯。其它合适的材料是异氰酸酯预聚物和通过上述二异氰酸酯与含羟基或胺基的多官能化合物进行加成反应获得的聚异氰酸酯。它们的例子是3摩尔的二异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等)与三元醇(例如三羟甲基丙烷)形成的低分子量加合物,其摩尔质量通常大于400克/摩尔。优选使用六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或它们的混合物。

在组分b)的化合物中,对异氰酸酯基团呈活性的基团优选选自羟基、伯氨基和仲氨基,以及硫醇基团。取决于这些基团,所得的聚合物具有氨基酯基团、脲基团和/或硫代氨基甲酸酯基团。

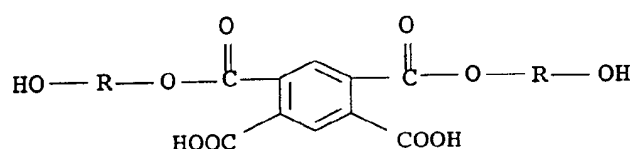
阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团优选是羧酸基团、膦酸基团、磷酸基团、和/或磺酸基团,或它们与至少一种中和剂的反应产物。优选羟基烷基羧酸和二羟基烷基羧酸,其中烷基优选具有1-10个碳原子。合适的羟基羧酸例如是羟基乙酸(乙醇酸)、羟基丙酸(乳酸)、羟基丁二酸(苹果酸)。这些酸的盐也是合适的。优选的二羟基烷基羧酸是下面通式的2,2-二(羟甲基)烷基羧酸,



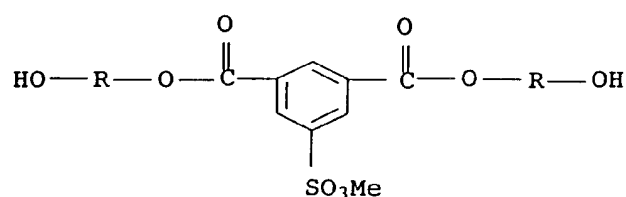
其中R是羟甲基、氢或C₁-C₂₀烷基。它们的例子包括2,2-二(羟甲基)乙酸、2,2,2-三(羟甲基)乙酸、2,2-二(羟甲基)丙酸(DMPA)、2,2-二(羟甲基)丁酸、2,2-二(羟甲基)戊酸等。优选使用2,2-二(羟甲基)丙酸(二羟甲基丙酸, DMPA)。

合适的具有至少一个磺酸基团或磺酸酯基团作为极性官能团的化合物b)例如是二羧酸的二酯二醇和聚酯二醇,其具有脂族、脂环族或芳族二醇,二羧酸也具有至少一个磺酸基团或金属磺酸盐基团。可以使用的二羧酸例如是磺基琥珀酸、4-磺基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、磺基对苯二甲酸、4-磺基萘-2,7-二甲酸、5-(4-磺基苯氧基)对苯二甲酸、以及相应的金属磺酸盐。其它合适的具有至少一个磺酸基团或磺酸酯基团的化合物b)例如是被适宜取代的直链或支链脂族、脂环族或芳族二醇。它们的例子包括2-磺基-1,4-丁二醇, 2,5-二甲基-3-磺基-2,5-己二醇, 以及它们的钠盐和钾盐。

还可以使用下面通式的化合物b)

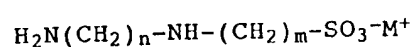
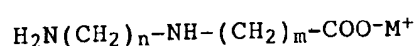


和/或



其中每个R是C₂-C₁₈-亚烷基, Me是Na或K。

其它可以用作本发明组分b)的化合物是下面通式的那些:



其中m和n彼此独立地是1-8、特别是1-6的整数, M是氢、Li、Na、K或铵。在这些化合物中, m和n优选是2。

合适的具有至少一个硫醇基团的化合物b)是衍生自上述具有至少一个羟基的化合物b)的那些化合物, 其中用SH代替一个OH基团, 或可能的话代替一部分或全部OH基团。

合适的具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的伯氨基和/或仲氨基的化合物b)是氨基酸, 例如赖氨酸、丙氨酸、缬氨酸等, 和氨基磺酸等。

其它合适的化合物b)是在DE-A-20 34 479中描述的具有两个伯氨基的脂族二胺与 α, β -不饱和羧酸形成的加合物。主要产物是N-氨烷基氨基链烷羧酸,例如N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸。这里的烷二基单元优选具有2-6个碳原子。将DE-A-20 34 479的全部内容引入本文以供参考。

当使用仅仅具有一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物b)时,用量的选择优选使得所得的聚合物具有至少1000克/摩尔的摩尔质量。

合适的具有一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物b)是上述单羟基羧酸,以及单硫代和单氨基酸。

当使用具有能转化成阴离子基团的基团的化合物b)时,向阴离子基团的部分或完全转化可以在异氰酸酯的加聚步骤之前、期间或之后进行。阴离子基团优选以碱金属盐或铵盐的形式存在。合适的中和剂是碱金属碱,例如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、苏打、碳酸氢钠、碳酸钾、或碳酸氢钾,或者氨或胺。合适的胺例如是 C_1 - C_6 烷基胺,例如正丙基胺和正丁基胺,二烷基胺,三烷基胺,例如二乙基丙基胺、二丙基甲基胺和三乙基胺等。

除了组分a)和b)之外,根据本发明使用的聚合物可以引入其它用于制备聚氨酯和聚脲的常用组分。它们例如是不同于组分b)的具有至少两个对异氰酸酯基团呈活性的基团且常规用作扩链剂的化合物。

聚合物的额外组分优选是二醇、二胺、氨基醇或者它们的混合物。这些化合物的分子量优选在约56-500的范围内。

所用的额外组分优选是二醇。可以使用的二醇例如是乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、环己烷二羟甲基,二-、三-、四-、五-或六-亚乙基二醇,以及它们的混合物。

合适的额外氨基醇例如是2-氨基乙醇、2-(N-甲基氨基)乙醇、3-氨基丙醇、4-氨基丁醇、1-乙基氨基-2-丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、4-甲基-4-氨基-2-戊醇等。

合适的额外二胺例如是乙二胺、丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷和1,6-二氨基己烷。

其它合适的二胺是通式 $R^a-NH-(CH_2)_{2-3}-NH_2$ 的那些，其中 R^a 是 C_8-C_{22} 烷基或 C_8-C_{22} 链烯基，链烯基可以具有1、2或3个非相邻的双键。这些二胺的分子量优选在约160-400的范围内。

其它常用作扩链剂的合适的二胺例如是六亚甲基二胺、哌嗪、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、新戊二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷等。

上述额外组分可以单独使用，或作为混合物使用。优选不使用扩链剂。

根据本发明使用的聚合物还可以引入至少一种具有一个对异氰酸酯基团呈活性的基团（封端剂）的其它化合物。该基团优选是羟基，或伯氨基或仲氨基。合适的具有一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物例如是单官能醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等。其它合适的化合物是具有一個伯氨基或仲氨基的胺，例如甲基胺、乙基胺、正丙胺、异丙胺、二甲基胺、二乙基胺、二正丙胺、二异丙胺等。其它合适的封端剂是具有一個对异氰酸酯基团呈活性的基团和至少一个叔氨基或铵基的化合物。它们的例子是N,N-二烷基氨基醇和N,N-二烷基氨基胺。

优选使用数均分子量在约1000-50000、优选2000-20000范围内的聚合物。

这些聚合物中，阴离子基团的含量优选是0.1-5mol/kg，优选0.5-3mol/kg，特别是1-3mol/kg。在这里，不考虑能转化成聚合物中的阴离子基团的任何基团。

氨酯基团和/或脲基团的含量优选是至少2.5mol/kg，特别优选至少3mol/kg，特别是至少4mol/kg。氨酯基团和/或脲基团的最大含量不是特别关键的，例如是10mol/kg，优选8mol/kg。

本发明还提供从以下物质获得的聚合物：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团并具有至少一个阴离子性的或能够转化成阴离子基团的基团的化合物，

以及在适宜时,从至少一种不同于b)并具有至少一个对异氰酸酯基团呈活性的基团的化合物获得,其中组分b)包括至少一种具有至少一个阴离子基团的化合物,或其中能转化成聚合物中的阴离子基团的基团中的至少一部分以它们与至少一种中和剂的反应产物形式存在,和其中在聚合物中的氨酯基团和/或脲基团的含量是至少2mol/kg聚合物。

关于优选的组分a)和b)、摩尔质量、氨酯基团和/或脲基团的含量、以及在本发明聚合物中的阴离子基团含量,参考在本文中关于根据本发明使用的聚合物的描述。

优选仅仅由组分a)和b)的化合物组成的聚合物。

本发明的聚合物和根据本发明使用的聚合物通过至少一种多异氰酸酯a)与至少一种组分b)的化合物反应和以及在适宜时与具有对异氰酸酯基团呈活性的基团的其它化合物反应来制备。组分a)的NCO当量与组分b)以及在适宜时其它化合物的活泼氢原子当量之比在约0.6:1至1.4:1的范围内,优选0.9:1至1.1:1,特别是0.9:1至1:1。该反应可以在没有溶剂存在下进行或在合适的惰性溶剂或溶剂混合物中进行。优选与水的混溶性没有限制的溶剂。进一步优选在大气压下沸点在约40-100℃范围内的溶剂。非质子极性溶剂是合适的,例如四氢呋喃、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺,优选酮类,例如丙酮或甲基乙基酮。如果需要,该反应可以在惰性气体气氛中进行,例如在氮气中进行。此外,该反应优选在大气压或超大气压下进行,特别是在反应条件下由反应物本身产生的压力下进行。反应温度优选在约20-180℃的范围内,特别是50-150℃。如果所用的组分b)以及在适宜时使用的其它组分主要是其中对异氰酸酯基团呈活性的基团是伯氨基和/或仲氨基的那些化合物,则该反应在需要时可以在可具有活泼氢原子的溶剂或溶剂混合物中进行。除了上述化合物以外,优选使用醇类,例如甲醇和乙醇,以及醇和水的混合物,酮和水的混合物,或者醇和上述酮的混合物。如果所得的聚合物仍然具有游离异氰酸酯基团,则它们可以最终变为非活性的。反应时间可以在从几分钟到几小时的范围内。该反应可以在常规催化剂的存在下进行,例如二月桂酸二

丁基锡、辛酸锡(II)或偶氮双环[2.2.2]辛烷。合适的聚合设备是本领域技术人员公知的。例子是搅拌釜,如果需要的话,配备有能散除反应热的装置。如果在制备聚合物的过程中使用有机溶剂,则可以通过本领域技术人员公知的常规方法除去这些溶剂,例如通过减压蒸馏进行。还可以在分离出溶剂之前向聚合物中加入水。

如果需要的话,高沸点溶剂也可以保留在溶液中,但它们的比例应该优选不超过10%重量,基于聚合物的重量计。

聚合物可以以混合物的形式使用,或与表面活性物质结合使用,表面活性物质例如是阴离子、非离子或阳离子表面活性剂,或相应的润湿剂。它们也可以作为与其它聚合物的混合物使用,这在一些情况下也可以加强表面改进作用。

带有氨基酯基团和/或脲基团的本发明聚合物和根据本发明使用的聚合物有利地适用于改进粒状、线形、片状或三维结构体的表面性能。为了本发明的目的,表述“改进表面性能”是广义的。这包括特别是亲水化作用,在本发明中,该作用通常是增加了与水或与含水液体的可润湿性。增加的可润湿性通常是更快和/或更多地吸收液体和/或更多地保留液体,通常在超大气压下也是如此。但是,根据本发明,“表面的改进”还包括粘合性的改进、改进的抗静电作用、抗分解作用、改进的穿戴性能(例如在卫生制品的情况下)和/或改进的手感。

本发明的结构体通常有利地适用于任何其中水或含水液体与那些在未改进状态下呈基本疏水性的材料接触的应用场合。在这里,特别相关的因素是将水快速吸收和/或快速输送到本身疏水性的材料中。此外,本发明的结构体在通过亲水化作用改进表面的时候通常能有利地达到改进的粘合性能、改进的抗静电性能、改进的抗分解性能、改进的手感和/或改进的穿戴舒适性。

本发明的结构体有利地适合用于或作为合成纤维、织造品、针织品、非织造织物、毡、织物复合材料,例如地毯、背衬或层合的织物,等。它

们也有利地适用于尿布，卫生垫，用于清洁，擦拭或洗碟的布，以及台布，农用纺织品、建筑工业用纺织品，以及用于过滤用途。

本发明的聚合物和根据本发明使用的聚合物适合作为用于上述材料的亲水化试剂，特别是用于合成纤维，例如从聚乙烯、聚丙烯、单烯烃彼此之间或与至少一种其它可自由基聚合的单体形成的共聚物、聚酯、聚丙烯腈、或从聚酰胺制备的那些合成纤维。这些聚合物还适合用于改进片材或膜的可印刷性和粘合剂粘合性，所述片材或膜是例如从聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯或从聚酯制备的那些。

片材或膜的抗静电性能也可以通过使用所述聚合物来改进。

使用与模塑品相关的聚合物，还可以改进表面性能，使得它们更易于印刷或更易于粘合剂粘合，和赋予它们以更好的抗静电性能。典型的模塑品例如是从聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚酯、聚丙烯腈、苯乙烯/丙烯腈共聚物（SAN）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物（ABS）、聚酰胺（例如尼龙-6或尼龙-6,6）或从聚氨酯和/或上述塑料的混合物制备的那些。

使用具有氨基酯基团和/或脲基团以及阴离子基团的聚合物也改进了疏水性的非导电材料、特别是上述塑料的表面导电率，进而改进它们的抗静电性能。这些聚合物还适合用于降低塑料膜对分解的敏感性。

与公知的亲水化试剂相比，本发明的试剂的另一个优点在于它们不会导致水的表面张力的任何显著下降。

用于向本发明的粒状、线形、片状或三维结构体提供聚合物的方法可以用是现有技术亲水化试剂将上述结构体亲水化的那些常用方法。为此，通常用稀释的、优选聚合物水溶液按照结构体特性的常用方式来处理这些结构体，例如通过淋洗、浸渍、喷雾、搅拌、或常用于处理纺织品或膜的相似方法来进行。聚合物在溶液中的含量通常在至少0.01-20%重量的范围内，优选0.1-10%重量，基于溶液的重量计。优选使用聚合物的水溶液进行处理。亲水化作用所需量的聚合物被表面吸收，并在干燥之后保持粘附在表面上。自动达到了用于实现有效亲水化所需的量，且该量极小。对于具

有光滑表面的结构体例如膜或相似的结构，少至 0.1mg/m^2 的聚合物就足够了。

在本发明的表面亲水化方法的另一个实施方案中，还可以向组成并随后构成结构体的材料中加入聚合物。例如，当处理热塑性塑料时，固体形式的聚合物可以与塑料配混。所得的处理后的塑料然后进一步通过常规方法加工，例如通过挤出得到膜，或例如通过熔体纺丝法得到纤维材料。

本发明的聚合物和根据本发明使用的聚合物的容易使用性使得它们能应用于许多实际领域，例如作为亲水化试剂用于尿布中的无纺布、卫生插件、农用纺织品、建筑工业用纺织品、其它纺织品，或例如作为过滤体系。用所述聚合物处理过的合成纤维本身可以进一步加工，得到纺织品。亲水化作用通常也改进了水-蒸气渗透性和汗液的毛细管输送，减少了各种由许多疏水型污物引起的污染。另外，对去污性能有有利作用。这些聚合物还可以用作抗静电处理剂用于塑料膜或硅片。

评价粒状、线形、片状或三维结构体的表面的亲水/疏水性质的合适手段是水在各表面上的接触角（参见例如Römpf, Lexikon Chemie, 第9版, 372页, “Benetzung”, Georg Thieme Verlag (1995)）。如果水的接触角超过 90° ，则这里通常使用术语“疏水性表面”。与未改进的疏水性表面相比，使用至少一种带有氨酯基团和/或脲基团和铵基团的聚合物会使接触角减少至少 10° ，优选至少 30° 。

有利的是，本发明的结构体一般不会显示出现有技术公知的对水溶液表面张力的不利影响，也不会显示出任何迁移敏感性的增加。

根据本发明使用的聚合物以及用其改进表面的结构体有利地具有特别好的与聚合物熔体的相容性。所以，这些聚合物也通常适合作为用于纤维或用于模塑品的聚合物原料熔体的添加剂。但是，这些聚合物也可以用作用于通过后处理来改进结构体的试剂。

下面进一步通过非限制性实施例来说明本发明。

实施例

I. 检测方法

I.1 检测接触角

在搅拌下,用0.5%重量浓度的聚合物溶液将各基质于21℃处理30分钟. 在处理后,立即干燥样品,用蒸馏水于室温检测接触角。

I.2 检测亲水性能

在聚丙烯网上进行检测。该网用0.5%重量浓度的聚合物水溶液处理, 然后干燥。将一滴水涂在要检测的基质上。按10分制目测评价水润湿网的程度。0分表示没有润湿,10分表示液滴立即流出。

I.3 反射法检测亲合性

将0.01%重量浓度的聚合物溶液调节到pH 7。以0.7ml/分钟的流速用该溶液于室温垂直冲击已涂在硅片上的聚丙烯膜。聚合物的吸附改变了不含聚合物的溶液的检测信号。这种变化被输入到喷射式的计算机模型中,得到涂层重量。

II.制备实施例

实施例1: 从异佛尔酮二异氰酸酯和乙二胺与丙烯酸钠的迈克尔 (Michael) 加成物制备聚脲

在配备有搅拌器、滴液漏斗、温度计和回流冷凝器的四颈烧瓶中, 将82.0g (0.20mol) 的40%浓度的乙二胺与丙烯酸钠的迈克尔加成物的水溶液 (基本上由2-氨基乙基-2-氨基乙烷羧酸钠构成) 溶解在200g丙酮与200g水的混合物中。向该混合物中滴加入44.4g (0.2 mol) 的异佛尔酮二异氰酸酯, 其添加方式使得温度不会超过30℃。将该反应混合物于50℃搅拌2小时, 然后在低于大气压下蒸馏出丙酮。得到聚脲溶液, 固含量为23.0%重量, 脲基的含量计算值为5.18mol/kg, 阴离子基团的含量为2.59mol/kg。

实施例2: 从异佛尔酮二异氰酸酯和2-氨基乙基-2-氨基乙烷磺酸钠制备聚脲

按照制备聚脲1所述的方法, 从84.0g (0.2mol) 的2-氨基乙基-2-氨基乙烷磺酸钠和44.4g (0.2 mol) 的异佛尔酮二异氰酸酯制备聚脲。得到聚脲溶液, 固含量为29.3%重量, 脲基的含量计算值为4.63mol/kg, 阴离子基团的含量为2.31mol/kg。

实施例3：从异佛尔酮二异氰酸酯和二羟甲基丙酸制备聚氨酯

在配备有搅拌器、滴液漏斗、温度计和回流冷凝器的四颈烧瓶中，将67.0g（0.50mol）的二羟甲基丙酸在210g丙酮中的溶液加热至回流。向该混合物中加入111.1g（0.5 mol）的异佛尔酮二异氰酸酯。回流2小时后，加入37.5g（0.375 mol; 75mol%，基于DMPA）的三乙胺。然后加入300g水，在低于大气压下蒸馏出丙酮。得到聚氨酯溶液，固含量为38%重量，氨基酯基团的含量计算值为4.64mol/kg，阴离子基团的含量为1.74mol/kg。

III. 关于性能的实施例**III.1 检测接触角**

如上所述检测接触角。结果列在表1中。

表1:

实施例编号	添加剂	接触角
1（对比）	无添加剂	105°
2（对比）	可商购的醇乙氧基化物	58°
3（对比）	可商购的亲水化聚醚酯	86°
4	实施例1	1°
5	实施例2	8°
6	实施例3	50°

III.2 检测亲水性能

如上所述检测亲水性能。结果列在表2中。

表2:

实施例编号	添加剂	亲水性能
7（对比）	无添加剂	0
8（对比）	可商购的亲水化聚醚酯	3
9	实施例1	9
10	实施例2	10
11	实施例3	9

III.3 检测亲合性

如上所述检测亲合性。结果列在表3中。

表3:

实施例编号	添加剂	亲合性
12 (对比)	可商购的聚羧酸酯	通过水淋洗除去
13	实施例1	在水淋洗时保留在PP层上
14	实施例2	在水淋洗时保留在PP层上
15	实施例3	在水淋洗时保留在PP层上

关于性能的实施例表明，使用本发明的聚合物或根据本发明使用的聚合物能够有效地将聚丙烯表面亲水化。在这里，本发明的实施例都没有显示出显著的起泡趋势，而用作对比物质的可商购的醇乙氧基化物显示出明显至非常明显的起泡趋势，象现有技术公知的常规非离子表面活性剂一样。此外，当使用所述聚合物时，没有发现水溶液的表面张力显著下降，而用作对比物质的可商购的醇乙氧基化物显示出明显地降低表面张力，象现有技术公知的用作亲水化试剂的常规表面活性剂一样。