



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258168 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200680027221. 1

C08F 283/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 05. 24

C09D 151/00 (2006. 01)

C09D 151/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0551386 2005. 05. 26 FR

(56) 对比文件

EP 0933343 A1, 1999. 08. 04, 说明书 0007 — 0008, 0019, 0021 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 01. 25

US 4810763 A, 1989. 03. 07, 全文.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/FR2006/050478 2006. 05. 24

US 4885350 A, 1989. 12. 05, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/003822 FR 2007. 01. 11

CN 1416434 A, 2003. 05. 07, 说明书 4 — 6 页.

审查员 贺芳

(73) 专利权人 法国圣戈班韦特罗特斯有限公司

地址 法国香伯里

(72) 发明人 G · 里斯 C · 德莱特 K · 哈里里

P · 莫伊劳

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 段家荣

(51) Int. Cl.

C08F 2/14 (2006. 01)

C03C 25/28 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 10 页

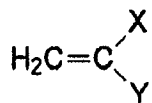
(54) 发明名称

在反应活性有机介质中的聚合物分散体, 制备方法 和用途

(57) 摘要

本发明涉及用于制备润滑组合物的不含水和不含挥发性有机溶剂的聚合物分散体, 该组合物用于玻璃纱和用于涂饰玻璃纱和组装玻璃纱, 尤其用于格栅和织物。分散体包括在反应活性有机分散介质中在自由基引发剂存在下乙烯基单体的聚合产物。分散体含有 20-70wt% 的呈现为具有低于 40 μm 的粒度的基本上球形微细颗粒形式的聚合物。它在常用的贮存条件是稳定的。

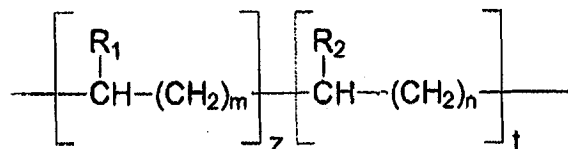
1. 在有机介质中的聚合物分散体,特征在于它包含在反应活性有机分散介质中在自由基引发剂存在下从至少一种乙烯基单体的聚合反应得到的产物,该反应活性有机分散介质选自在末端位置包含至少一个环氧基的聚硅氧烷,其中所述乙烯基单体选自以下通式的单体



其中

• X 是 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基;芳基,它能够包括一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代基;或 $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ 芳基烷基,和 Y 表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

• X 是 OR 基团,其中 R 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基,或下式的基团



其中

R_1 和 R_2 表示氢原子,甲基或乙基, R_1 和 R_2 是不同的,

m 和 n,它们是相同的或不同的,等于 1,2,3 或 4,

z 和 t,它们是相同的或不同的,都大于 4,

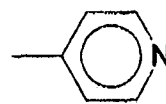
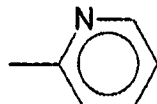
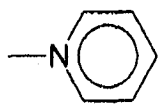
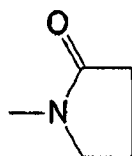
z+t 是小于或等于 80,

和 Y 表示氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

• X 是 OCOR_1 基团,其中 R_1 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基,或芳基,和 Y 表示氢原子,

• X 是 COOR_2 基团,其中 R_2 表示 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 环烷基,芳基,或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基烷基,和 Y 表示氢原子或甲基,

• X 是以下通式的基团



或

和 Y 表示氢原子。

2. 根据权利要求 1 所要求的分散体,特征在于它具有满足以下关系式的在聚合物的溶解度参数 δt_p 和分散介质的溶解度参数 δt_m 之间的差异:

$$|\delta t_p - \delta t_m| \geq 4.$$

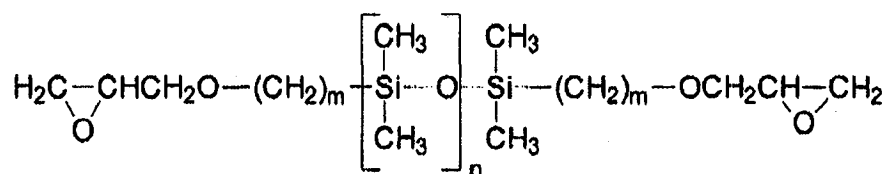
3. 根据权利要求 2 所要求的分散体,特征在于 $|\delta t_p - \delta t_m| \geq 5$ 。

4. 根据权利要求 1 所要求的分散体,特征在于 m 和 n 等于 3 或 4。

5. 根据权利要求 1 所要求的分散体,特征在于乙烯基单体选自乙酸乙烯酯,丙酸乙烯基酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸辛酯,丙烯酸月桂基酯和 N- 乙烯基吡咯烷酮。

6. 根据权利要求 1,2 或 3 所要求的分散体,特征在于聚硅氧烷为包含缩水甘油基端基的聚(烷基硅氧烷)。

7. 根据权利要求 6 所要求的分散体,特征在于该分散介质是下式的聚硅氧烷



其中

n 是 3 到 45,

m 是 1 到 20。

8. 根据权利要求 7 所要求的分散体,特征在于 n 是 10 到 30。

9. 根据权利要求 6 所要求的分散体,特征在于该聚硅氧烷具有在 450 和 4000 之间的分子量。

10. 根据权利要求 9 所要求的分散体,特征在于该聚硅氧烷具有在 600 和 3000 之间的分子量。

11. 根据权利要求 1,2 或 3 所要求的分散体,特征在于聚合物是以具有低于 40 μm 的粒度的微细的、基本上球形颗粒的形式存在。

12. 根据权利要求 11 所要求的分散体,特征在于颗粒具有以在 0.05 μm 和 3 μm 之间的平均直径为中心的窄粒度分布。

13. 根据权利要求 1 或 2 所要求的分散体,特征在于它包括 20-70wt% 的聚合物。

14. 根据权利要求 13 所要求的分散体,特征在于它包括 30-60wt% 的聚合物。

15. 根据权利要求 14 所要求的分散体,特征在于它包括 40-60wt% 的聚合物。

16. 根据权利要求 1,2 或 3 所要求的分散体,特征在于它具有低于 500000mPa·s 的粘度。

17. 根据权利要求 16 所要求的分散体,特征在于它具有低于 2000mPa·s 的粘度。

18. 根据权利要求 1,2 或 3 所要求的分散体,特征在于它另外包括选自下列这些中的稳定剂

- 烯化氧共聚物,
- 乙烯醇聚合物,
- 聚硅氧烷聚合物。

19. 根据权利要求 18 所要求的分散体,特征在于所述烯化氧共聚物是烯化氧和至少一种其它可聚合单体的聚合物。

20. 制备权利要求 1 到 19 中任一项的分散体的方法,它包括以下阶段:

- a) 混合至少一种乙烯基单体,自由基引发剂和反应活性有机分散介质,和
- b) 在至少 20°C 但低于在混合物中具有最低沸点的化合物的沸点的温度下让混合物进行反应。

21. 根据权利要求 20 所要求的分散体的制备方法,特征在于该引发剂能够在反应温度下以加热方式被活化。

22. 根据权利要求 21 所要求的分散体的制备方法,特征在于该引发剂能够在比混合物

中具有最低沸点的化合物的沸点低至少 10℃ 的温度下以加热方式被活化。

23. 根据权利要求 20 所要求的分散体的制备方法,特征在于该自由基引发剂选自过氧化物,氢过氧化物和偶氮化合物。

24. 根据权利要求 20 到 23 中任一项所要求的分散体的制备方法,特征在于自由基引发剂的量占乙烯基单体的 0.5-6wt%。

25. 根据权利要求 20 到 23 中任一项所要求的分散体的制备方法,特征在于乙烯基单体和分散介质是以不超过 70 : 30 的体积比使用。

26. 根据权利要求 20 到 23 中任一项所要求的分散体的制备方法,特征在于反应温度是大于或等于 40℃。

27. 根据权利要求 20 所要求的分散体的制备方法,特征在于使用氧化还原引发剂并且反应温度不超过 40℃。

28. 根据权利要求 20 到 23 中任一项所要求的分散体的制备方法,特征在于稳定剂是以乙烯基单体的至多 35wt% 的比例被添加到阶段 a) 的混合物中。

29. 用于涂覆玻璃长丝的施胶组合物,特征在于它包括根据权利要求 1 到 19 中任一项所要求的分散体。

30. 用于涂覆玻璃丝束或玻璃丝束的组合体的涂料组合物,特征在于它包括根据权利要求 1 到 19 中任一项所要求的分散体。

31. 包括涂有根据权利要求 29 所要求的施胶组合物的玻璃长丝的玻璃丝束。

32. 玻璃丝束或玻璃丝束的组合物,它涂有根据权利要求 30 所要求的涂料组合物。

33. 根据权利要求 32 的玻璃丝束或玻璃丝束的组合物,其呈现格栅或机织织物的形式。

在反应活性有机介质中的聚合物分散体,制备方法和用途

[0001] 本发明涉及由自由基分散聚合法获得的在反应活性有机介质中的聚合物分散体。

[0002] 在溶液中或在悬浮液中的聚合物已经广泛地使用,尤其在打算用于聚合物类型的有机材料的增强中的玻璃丝束的领域中,来生产施胶或涂料组合物。

[0003] 用于增强的玻璃丝束在工业上一般从电熔白金坩埚的多孔流出的熔化玻璃流股生产的。这些流股是以连续长丝的形式进行机械拉伸和然后聚集在一起形成基础丝束,该丝束随后被收集,例如通过卷绕在旋转载体上。在它们被聚集在一起之前,该长丝通过穿过合适的设备如涂覆辊来涂覆施胶组合物。

[0004] 该施胶组合物是玻璃丝束的制造和采用这些丝束的复合材料的生产所必不可少的。

[0005] 在丝束的制造过程中,该施胶组合物保护玻璃长丝避免发生磨损(当玻璃长丝在各种引导和聚集用的元件上高速摩擦时会发生磨损)并通过让长丝粘结在一起来为丝束提供内聚力。

[0006] 在复合材料的制造中,施胶组合物一方面使得有可能让丝束被所要增强的基质浸渍,和另一方面改进在玻璃和基质之间的粘合性,因此有助于获得更好的机械性能。

[0007] 玻璃丝束能够原样使用或能够在引入到所要增强的基质中之前被聚集在一起,例如以机织织物的形式(尤其用于聚合物基质的增强)或以格栅的形式(当非聚合物基质需要增强时)。在这种情况下,需要将涂料施涂到格栅上,该涂层让该格栅承受装卸作业并且保持它的结构完整一直到最终加工阶段。

[0008] 可用于生产施胶或涂料组合物的聚合物溶液、乳液和分散体主要以水为基础或以挥发性有机溶剂为基础。

[0009] 实际上,水或有机溶剂在施胶剂或涂料中的存在对于在复合材料中的增强的质量具有有害的影响作用并且因此需要避免。

[0010] 在根据所使用的组合物是施胶剂还是涂料来变化的条件下通过干燥除去水:

[0011] - 对于施胶剂而言,在一般从 100°C 至 130°C 范围内的温度下进行干燥达到一段时间,该时间取决于丝束的存在形式,从切断丝束所需的几秒到丝束的卷绕包装物(粗纱)所需的几个小时。干燥该粗纱的阶段是在特定的大规模的车间中进行的,因此之故,这代表了丝束的生产成本的主要部分。

[0012] - 对于涂料而言,在生产线上在从 130°C 至 250°C 范围内的温度下进行干燥(尤其用热空气或红外辐射)达到一段时间,该时间不超过几分钟,优选 1-5 分钟。

[0013] 干燥是该工艺的重要阶段,它对于生产线的速度有直接影响。如果干燥太快速地进行,例如为了缩短时间在高温下,则会在丝束的表面上发生组合物的起泡。

[0014] 一些组合物需要借助于有机溶剂来溶解和/或分散和/或乳化全部或一部分的成分。溶剂能够单独使用或被添加到水性溶液、乳液和分散体中以改进它们的性能,例如为了降低粘度以便在玻璃丝束的成分长丝之间有更好的穿透力。有机溶剂的使用(一般为了更容易地除去而使用挥发性有机溶剂)使得需要采取附加的措施,这归因于它们的高度易燃性以及对于在生产线上处置该施胶剂或涂料的人们的健康有较大的危害。另外,需要有可

利用的装置供排放物的连续处理,以便使得它们排放到大气中的量减到最小。随着有关排放的法规越来越严厉,对于装置本身和对于它们的操作两者而言的处理成本不断地提高。

[0015] 即使在市场上出售的溶液、乳液和分散体对于聚合物已相对浓缩(40-80wt%),但是它们仍然包含水和/或有机溶剂,结果干燥阶段不能避免。

[0016] 本发明的目的是提供没有水和没有挥发性有机溶剂的聚合物分散体,它能够在用于玻璃丝束的施胶组合物中或在用于玻璃丝束和这种丝束组合体的涂料组合物中使用。

[0017] 本发明的另一个目的是提供包含高聚物含量的聚合物分散体,它在通常的贮存条件下保持稳定。

[0018] 这些目的是通过根据本发明的分散体来实现的,该分散体包含在反应活性有机分散介质中在自由基引发剂存在下从至少一种乙烯基单体的聚合反应得到的产物。

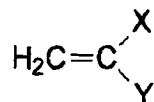
[0019] 根据本发明,形成了由从一种或多种乙烯基单体(它能够由自由基路线进行聚合)的原地聚合反应得到的聚合物组成的有机胶乳,这一聚合物被分散在包括一个或多个能够在后续阶段中与其它化合物进行反应的反应活性基团的有机介质中,然而,该基团不能由自由基路线进行聚合。在一些情况下,小比例的乙烯基单体(它能够是在至多10%的范围内)能够与反应活性有机介质进行反应,得到有助于聚合物分散的接枝产物。

[0020] 一旦在聚合物的溶解度参数(δt_p)和分散介质的溶解度参数(δt_m)之间的差足以使得可以形成两相体系,就获得了根据本发明的分散体。一般,当满足以下关系式时获得分散体:

[0021] $|\delta t_p - \delta t_m| \geq 4$, 优选 ≥ 5

[0022] 根据一种过程来制备分散体,该过程包括混合至少一种乙烯基单体、自由基引发剂和反应活性有机分散介质的阶段以及在至少20°C和低于在混合物中具有最低沸点的化合物的沸点的温度下让混合物进行反应的阶段。乙烯基单体选自下式的单体:

[0023]

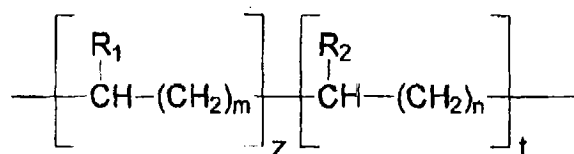


[0024] 其中

[0025] •X是C₁-C₁₈烷基;芳基,优选苯基,它能够包括一个或多个C₁-C₄烷基取代基,优选该甲基;或C₇-C₁₀芳基烷基,优选苄基,和Y表示氢原子或C₁-C₄烷基,

[0026] •X是OR基团,其中R表示C₁-C₁₈烷基或C₅-C₈环烷基,或下式的基团

[0027]



[0028] 其中

[0029] R₁和R₂表示氢原子,甲基或乙基,R₁和R₂是不同的,

[0030] m和n,它们是相同的或不同的,等于1,2,3或4,优选3或4,

[0031] z和t,它们是相同的或不同的,都大于4,

[0032] z+t是小于或等于80,

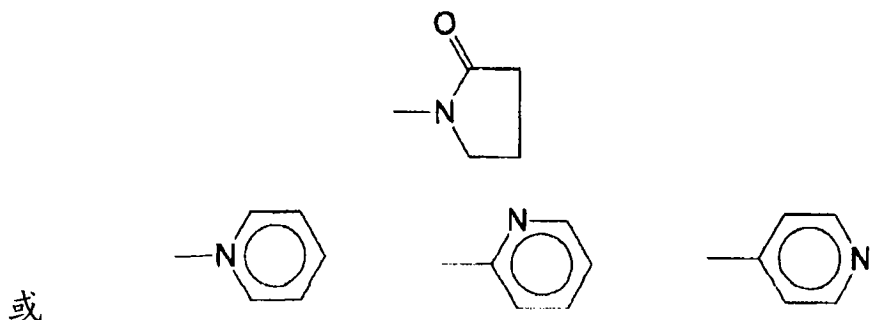
[0033] 和 Y 表示氢原子或 C_1-C_4 烷基,

[0034] • X 是 $OCOR_1$ 基团, 其中 R_1 表示 C_1-C_{12} (优选 C_1-C_4) 烷基, C_5-C_8 环烷基 (优选环己基), 或芳基 (优选苯基), 和 Y 表示氢原子,

[0035] • X 是 $COOR_2$ 基团, 其中 R_2 表示 C_4-C_{20} 烷基, C_6-C_{20} (优选 C_4-C_{12}) 环烷基, 芳基 (优选苯基), 或 C_6-C_{20} 芳基烷基 (优选苄基), 和 Y 表示氢原子或甲基,

[0036] • X 是以下通式的基团

[0037]



[0038] 和 Y 表示氢原子。

[0039] 优选, 该乙烯基单体选自乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸辛酯, 丙烯酸月桂基酯和 N- 乙烯基吡咯烷酮。特别优选, 该乙烯基单体是乙酸乙烯酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸辛酯或 N- 乙烯基吡咯烷酮。

[0040] 自由基引发剂能够是任何已知类型的引发剂, 它们可以通过自由基路线引发聚合反应, 它们通过热或通过紫外线辐射被活化。优选, 该引发剂能够通过加热来活化, 就是说它能够在反应温度下, 优选在比混合物中具有最低沸点的化合物的沸点低至少 10°C 的温度下释放自由基。一般地, 必要的是该引发剂优选可溶于所要聚合的乙烯基单体中, 就是说让该混合物的各组分之间的分配系数有利于该单体 (类)。作为此类引发剂的例子, 可以提及过氧化物, 氢过氧化物, 单独地或与 Fe^{11} , Co^{11} 或抗坏血酸型的还原剂 (氧化还原引发剂) 相结合, 以及偶氮化合物。优选的是选择过氧化苯甲酰, 月桂酰过氧化物, 2,2'- 偶氮二异丁腈, 2,2'- 偶氮双甲基丁腈和 4,4'- 偶氮双 (氰基戊酸), 和有利地选择月桂酰过氧化物, 2,2'- 偶氮二异丁腈和 2,2'- 偶氮双甲基丁腈。

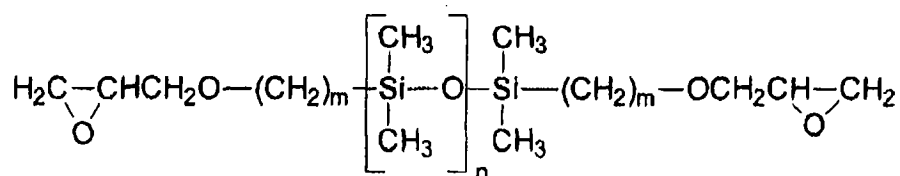
[0041] 自由基引发剂是以乙烯基单体的 0.5-6wt%, 优选 1-4wt%, 有利地 1-3wt% 的比例被引入。

[0042] 有机分散介质选自以下具有至少一个反应活性基团的化合物:

[0043] - 在末端位置包含至少一个环氧基、优选至少两个环氧基的聚硅氧烷, 例如包含缩水甘油基端基的聚 (烷基硅氧烷)。具有在 450 和 4000 之间, 优选在 600 和 3000 之间的分子量的聚硅氧烷是理想的, 因为它们使得乙烯基单体可以有更好的溶解或分散, 但不显著提高组合物的粘度。

[0044] 优选, 该聚硅氧烷对应于下式

[0045]



[0046] 其中

[0047] n 是 3 到 45, 优选 10 到 30

[0048] m 是 1 到 20

[0049] - 从饱和或不饱和的和线性、支化或环状的烃类衍生的多元醇。优选, 该多元醇具有低于 5000 的分子量。有利地, 在多元醇中羟基的数量是至多等于 6。

[0050] 例如可以提及二醇类, 如乙二醇, 1,2- 丙二醇, 1,4- 丁二醇, 1,6- 己二醇和环己烷二甲醇, 提及三醇类, 如甘油和 1,2,4- 丁三醇, 提及四醇类, 如赤藓醇和季戊四醇, 和提及这些化合物的混合物。

[0051] 有利地, 该分散介质是优选具有大约 2000 的分子量的 α , ω - 二缩水甘油基聚二甲甲基硅氧烷或乙二醇。

[0052] 如果合适的话, 当分散介质的粘度是高的时, 能够添加较少比例的有机化合物, 该化合物用作稀释剂, 即它不能够与乙烯基单体和与分散介质进行反应, 但能够任选地发生聚合。稀释剂例如选自包括至多 20 个碳原子, 优选 6-18 个碳原子和有利地 8-16 个碳原子的脂肪醇的醚类, 尤其这些脂肪醇的单缩水甘油基醚和二缩水甘油醚。稀释剂根据分散介质的化学性质来选择, 例如当分散介质是二醇如乙二醇时则选择醇, 如 2- 丙醇。一般地, 稀释剂的比例不超过分散介质的 30wt% 和优选保持低于 15%,

[0053] 在混合物中, 乙烯基单体和分散介质是以不超过 70 : 30 的体积比使用, 为的是避免在分散介质中单体的相转化。优选地, 比率是在 60 : 40 和 30 : 70 之间。

[0054] 正如早已指出, 聚合反应是在至少 20°C 但低于在混合物中具有最低沸点的化合物的沸点的温度下进行。反应条件, 尤其温度和持续时间, 将根据乙烯基单体的所需转化率, 最终聚合物以及引发剂的性质和比率来变化。一般地, 聚合反应是在大于或等于 40°C 但比具有最低沸点的单体的沸点低至少 10°C 的温度下, 优选不超过 60°C, 进行一段时间, 该时间是在 30 分钟和大约 10 小时之间, 优选低于 6 小时。这些聚合反应条件使得可以获得大于 80%, 优选大于 85% 的乙烯基单体的转化率。

[0055] 根据使用以上所定义的氧化还原引发剂的另一个实施方案, 反应温度不超过 40°C 和优选不超过 30°C。

[0056] 如果合适的话, 残留乙烯基单体的含量能够通过增加反应的持续时间或通过反应的结尾添加附加量的自由基引发剂而不是通过提高温度 (导致残留乙烯基单体的蒸发) 来减少。

[0057] 在所获得的分散体中, 聚合物发现直接分散在反应活性有机介质中, 这使得可以避免除去溶剂的中间阶段, 而这一阶段是已知的分散体所必需的。

[0058] 发现聚合物呈现具有低于 40 μm , 优选小于或等于 15 μm 和更好低于 3 μm 的粒度的微细的、基本上球形的颗粒的形式, 它在分散介质中形成稳定的分散体, 甚至对于高聚合物含量也是这样。这些颗粒还具有以在 0.05 μm 和 3 μm 之间的平均直径为中心的窄粒度分布。

[0059] 上述颗粒物的粒度和分布的兼顾有利于获得包括 20-70wt%、优选 30-60wt% 和更好 40-60wt% 聚合物的稳定分散体。

[0060] 分散体的粘度一般小于或等于 500 000mPa·s 但它能够根据预期的应用来调节, 例如通过尤其调节乙烯基单体在起始混合物中的量, 反应活性有机分散介质的粘度, 聚合物的分子量和颗粒的粒度。

[0061] 因此, 该粘度一般为了涂料的生产被选择为低于 2000mPa·s, 优选在 50-1000mPa·s 之间, 和为了施胶剂的生产被选择为低于 250mPa·s, 优选大约 30-150mPa·s。

[0062] 分散体能够另外包含稳定剂, 后者有助于聚合物颗粒在反应活性介质中更好的分散和使得可以在贮存过程中避免由沉降引起的分离。稳定剂一般具有一种结构, 该结构包括对聚合物颗粒有亲合性的至少一个部分和对反应活性有机介质有亲合性的至少一个部分。

[0063] 该稳定剂能够选自:

[0064] - 烯化氧共聚物, 例如环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物, 尤其二嵌段或三嵌段共聚物的形式。有利地, 该共聚物是聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)二嵌段共聚物。这些共聚物可以是接枝的和该侧基能够包括一个或多个羧基或磺基官能团,

[0065] - 烯化氧和至少一种其它可聚合单体的聚合物, 例如苯乙烯和烷基(尤其甲基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。有利地使用聚(环氧乙烷)/聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(环氧乙烷)/聚苯乙烯嵌段共聚物,

[0066] - 乙烯醇聚合物, 优选具有在 3000 和 250 000 之间, 有利地在 10 000 和 200 000 之间和更好在 25 000 和 150 000 之间的分子量。这些聚合物尤其通过相应聚(乙酸乙烯酯)的水解来获得, 水解度一般是小于或等于 98%。当反应活性介质是基于多元醇时, 聚(乙烯醇)是更特别使用的,

[0067] - 聚硅氧烷聚合物, 例如聚(烷基-硅氧烷), 如包含丙烯酸或甲基丙烯酸末端的聚二甲基硅氧烷, 以及接枝了聚(烯化氧), 尤其接枝了聚(环氧乙烷)的聚二甲基硅氧烷。

[0068] 稳定剂能够以一定的比例被添加到起始反应物的混合物中, 该比例可以是乙烯基单体的至多 35wt%, 优选至多 20wt%。

[0069] 完全出乎意料地发现, 乙酸乙烯酯类型的乙烯基单体在包括环氧基官能团(尤其缩水甘油基官能团)的分散介质中的聚合反应能够在没有添加聚合物的稳定剂的情况下进行。似乎看出, 乙酸乙烯酯能够与分散介质的环氧基(尤其缩水甘油基)官能团在聚合条件下进行反应, 形成可用作稳定剂的化合物。在聚合过程中这一化合物在分散介质中就地形成的事实是特别理想的, 因为它不需要添加外部稳定剂。

[0070] 根据本发明的聚合物分散体能够在 20℃到 25℃的温度下在通常条件下令人满意地贮存几天, 甚至几个月, 一般 3-6 个月, 且有可接受的水平的颗粒沉降。

[0071] 根据本发明的分散体具有以下优点:

[0072] - 它不包括水和因此避免了消耗能量的干燥阶段,

[0073] - 它不包括挥发性溶剂和因此对环境和对操作人员的健康有害的污染散发物的危害大大减少,

[0074] - 残留乙烯基单体的含量是极低的, 低于分散体重量的 10%重量, 优选低于 5%,

[0075] - 在分散体中聚合物的含量是高的,这使得具有小体积的贮藏设备。

[0076] 根据本发明的分散体能够按照早已对于制备施胶或涂料组合物所说明的方法来使用。

[0077] 表达短语“施胶组合物”具有在玻璃丝束领域中通常接受的意义:它表示在玻璃长丝聚集成一个或多个基础丝束之前,在拉伸过程中能够沉积在玻璃长丝上的组合物。该施胶组合物用于在丝束的制造过程中保护玻璃长丝避免发生磨损和用于改进丝束被所要增强的基质的浸渍以及在玻璃和所述基质之间的偶联。

[0078] 该表达短语“涂料组合物”表示一种组合物,它能够在纤维化之后工艺的各种阶段被施涂于玻璃丝束,例如来自卷绕包装物的丝束(粗纱),或被施涂于缠结或未缠结的此类丝束的集合体上,例如机织织物,针织物,格栅或材料(mat)。涂料的作用是将丝束粘结在一起并改进它们的强度,这是指当它们最终使用时。

[0079] 通常,这些组合物是通过将特定的添加剂,尤其能够与分散介质的环氧基或羟基反应活性官能团反应的至少一种化合物,如氨基化合物和异氰酸酯添加到分散体中来制备。还可以添加环状环氧化物化合物,它能够利用从诸如六氟锑酸三芳基锑,锑的六氟磷酸三芳基锑,锑的四氟硼酸三芳基锑,六氟锑酸二芳基碘鎓以及二茂铁型的衍生物之类的化合物起始的路易斯酸型的催化作用,在紫外线辐射的作用下进行反应。

[0080] 该施胶组合物被施涂于由任何性质,例如 E, C, AR(耐碱型)或具有低水平的硼(低于 5%)的玻璃所形成的长丝上。优选的是玻璃 E 和具有低水平的硼的玻璃。

[0081] 这些长丝具有在很大程度上变化的直径,例如 5 μm 到 24 μm ,优选 9 μm 到 17 μm 。最终的玻璃丝束一般具有在 10 和 4800 特之间,优选 68 到 2400 特之间的纤度。

[0082] 涂料组合物就其本身来说例如通过喷雾或在浴中浸渍来施涂于玻璃丝束上或施涂于此类丝束的集合体上,尤其呈现格栅或机织织物形式。

[0083] 涂有施胶剂的玻璃丝束以及用涂料处理过的玻璃丝束或此类玻璃丝束的集合体进行处理,例如热处理或在紫外线辐射下的处理,以便获得施胶剂或涂层的交联。

[0084] 下面的实施例用于举例说明本发明,但不限制本发明。

[0085] 实施例

[0086] 乙烯基单体,反应活性有机分散介质,自由基引发剂和如果合适的话稳定剂被引入到装有机机械搅拌器,水循环式回流冷凝器,确保氮气循环的系统和油浴的反应器中。

[0087] 反应混合物在比乙烯基单体的沸点低 10°C 的温度下在搅拌(150rpm)下加热 7 小时。

[0088] 下面化合物是以表 1 中所示的含量使用:

[0089] 乙烯基单体

[0090] • VAC:乙酸乙烯酯

[0091] • VP:N-乙烯基吡咯烷酮

[0092] • BA:丙烯酸丁酯

[0093] • OA:丙烯酸辛酯

[0094] 分散介质

[0095] • PDMS-DG: α , ω -二缩水甘油基聚二甲基硅氧烷(重均分子量(Mw):2500);由 Goldschmidt 以编号 Tegomer E-SI 2330 出售

- [0096] • EG :乙二醇
- [0097] 自由基引发剂 :
- [0098] • ACPA :4,4' - 偶氮双 (氰基戊酸)
- [0099] • AIBN :2,2' - 偶氮二异丁腈
- [0100] • AMBN :2,2' - 偶氮双甲基丁腈 ;由 DuPont 以商品名 Vazo ® 67 出售
- [0101] • BP :过氧化苯甲酰
- [0102] • LP :月桂酰过氧化物
- [0103] 稳定剂 ;
- [0104] • PDMS-MA :包括甲基丙烯酸端基的聚二甲基硅氧烷 ;由 Shin-Etsu 以商品名 X22-174DX (重均分子量 (Mw) :4600) 出售
- [0105] • PDMSgPEO :接枝了聚 (环氧乙烷) 的聚二甲基硅氧烷 ;由 Goldschmidt 以商品名 Tegopren 5842 出售
- [0106] • PMMA-PEO :聚 (甲基丙烯酸甲酯) / 聚 (环氧乙烷) 嵌段共聚物 ;由 Goldschmidt 以商品名 ME 出售
- [0107] • PS-PEO :聚苯乙烯 / 聚 (环氧乙烷) 嵌段共聚物 ;由 Goldschmidt 以商品名 SE 出售
- [0108] • PVAL :聚 (乙酸乙烯酯) 衍生的聚 (乙烯醇) (水解度 :88% ;分子量 :88000) ;由 Gohsenol 以商品名 GL 05 出售
- [0109] 稀释剂 :
- [0110] • LA-MG :月桂醇单缩水甘油基醚 ;由 Huntsman Chemicals 以商品名 **Araldite®** DY0391 出售。
- [0111] 下列测量是从所获得的分散体开始来进行的 :
- [0112] - 聚合物颗粒的平均粒径 (用纳米表示) 是使用 Coulter N4Plus 设备 (用于高达 3000nm 的尺寸) 和 LS 230 设备 (用于至多 2×10^6 nm 的尺寸), 通过在激光的入射光束下的光子相关谱学和在 90° 的角度下散射的光的测量来测量的。
- [0113] - 粘度 (mPa · s) 是通过使用旋转粘度计 (Rheomat RM 180) 来测量的。
- [0114] - 通过给出与由分散体的 25% (按体积) 的沉降所引起的分离相对应的在静态条件下的沉降时间 (t_{25} , 用天表示) 来测量稳定性。
- [0115] - 乙烯基单体的转化率是由 ^1H NMR 测量的。
- [0116] 在表 1 中发现, 聚 (乙酸乙烯酯) 分散体在没有添加稳定剂的情况下可以稳定至少 30 天 (实施例 6 到 8) 并且在较低聚合物含量下稳定 60 天以上 (实施例 1 到 5)。对于更浓缩的分散体, 稳定剂的添加是获得至少 8 天的稳定性所需要的 (实施例 30 到 34)。乙烯基单体的转化率至少等于 90%。
- [0117] 稳定剂在 N- 乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸类聚合物分散体中的添加使得获得小粒度的颗粒 (低于 $1 \mu\text{m}$) 和使得延长贮存的持续时间 (实施例 9 和 10 ; 实施例 23 和 24)。
- [0118] 聚合物的溶解度参数 (δt_p) 和分散介质的溶解度参数 (δt_m) 是根据 D. W. Van Krevelen 在著作 “Properties of polymers” (Elsevier SciencePublisher, 1990, 第 212-213 页) 中描述的方法来计算。表 1 的各实施例的差异 $|\delta t_p - \delta t_m|$ 在以下给出 :
- [0119] $|\delta t_p - \delta t_m|$

[0120]	实施例 1-8 和 30-3	26.8
[0121]	实施例 9-11 和 25	7.0
[0122]	实施例 12 至 25	5.7
[0123]		

表1

实施例	乙烯基单体/分散介质 (体积/体积)	自由基引发剂 (wt%/乙烯基单体)	稳定剂 (wt%/乙烯基单体)	平均粒度 (nm)	粘度 (mPa·s)	T ₂₅ 稳定性 (天)
1	VAC/PDMS-DG 20/80	LP 2%	-	684	86	>60
2	VAC/PDMS-DG 20/80	LP 4%	-	524	92	>60
3	VAC/PDMS-DG 20/80	AIBN 2%	-	n.d.	88	>60
4	VAC/PDMS-DG 20/80	AIBN 4%	-	553	93	>60
5	VAC/PDMS-DG 20/80	BP 4%	-	345	n.d.	>60
6	VAC/PDMS-DG 30/70	LP 2%	-	614	143	>30
7	VAC/PDMS-DG 30/70	AIBN 2%	-	807	140	>30
8	VAC/PDMS-DG 30/70	BP 2%	-	633	145	>30
9	VP/PDMS-DG 20/80	LP 2%	-	5600	85	15
10	VP/PDMS-DG 20/80	LP 2%	PDMS-MA 15%	170	85	>60
11	VP/PDMS-DG 30/70	LP 2%	PDMS-MA 10%	235	100	>30
12	BA/PDMS-DG 20/80	LP 2%	-	n.d.	n.d.	1
13	BA/PDMS-DG 20/80	BP%	-	n.d.	n.d.	1
14	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 2%	-	n.d.	n.d.	1
15	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 4%	PDMSgPEO 10%	n.d.	n.d.	4
16	BA/PDMS-DG 20/80	LP 2%	PMMA-PEO 5%	n.d.	n.d.	3
17	BA/PDMS-DG 20/80	LP 2%	PMMA-PEO 10%	n.d.	n.d.	5
18	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 2%	PMMA-PEO 20%	n.d.	n.d.	9
19	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 3%	PDMSgPEO 10%	n.d.	n.d.	3
20	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 3%	PS-PEO 20%	n.d.	n.d.	2
21	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 3%	PDMSgPEO 20%	n.d.	n.d.	2
22	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 1%	PDMS-MA 10%	500	130	>60

[0124]

表1 (续)

实施例	乙烯基单体/ 分散介质 (体积/体积)	自由基引发剂 (wt%/乙烯基单体)	稳定剂(wt%/ 乙烯基单体)	稀释剂(wt%/ 乙烯基单体)	乙烯基单体 转化率 (%)	平均粒度 (nm)	粘度 (mPa·s)	t ₂₅ 稳定性 (天)
23	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 3%	PDMS-MA 15%	-	n.d.	700	95	> 90
24	BA/PDMS-DG 20/80	AIBN 3%	-	-	n.d.	1600	95	1
25	BA/PDMS-DG 30/70	AIBN 3%	PDMS-MA 15%	-	n.d.	100	n.d.	> 60
26	OA/PDMS-DG 20/80	LP 1%	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	1
27	OA/PDMS-DG 20/80	LP 2%	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	1
28	OA/PDMS-DG 20/80	BP 2%	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	1
29	OA/PDMS-DG 20/80	LP 2%	PDMS-MA 15%	-	n.d.	300	135	> 14
30	VAC/PDMS-DG 70/30	AMBN 2%	PDMS-MA 5%	LA-MG 10%	98.3	1000(52%)+15820 (48%)*	20 250	> 30
31	VAC/PDMS-DG 50/50	AMBN 2%	PDMS-MA 5%	—	98.5	900(70%)+19700 (30%)*	3770	8
32	VAC/PDMS-DG 50/50	AIBN 3%	PDMS-MA 10%	-	92.0	530	1825	>60
33	VAC/EG/PDMS-DG 38/57/5	LP 3%	PVAL 8%, H ₂ O 10%	-	n.d.	n.d.	34 000	> 30
34	VAC/EG/PDMS-DG 36.5/54.5/9	LP 3%	PVAL 10%	-	n.d.	n.d.	20 000	15
35	VP/PDMS-DG 40/60	ACPA 3%	PDMS-MA 10%	-	90.0	15 000	174	10