



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2024/057700**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2023 003 793.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2023/025977**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.07.2023**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.03.2024**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **03.07.2025**

(51) Int Cl.: **D06M 15/55** (2006.01)
D06M 13/17 (2006.01)
D06M 15/53 (2006.01)
B29B 15/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2022-144237 **12.09.2022** **JP**

(71) Anmelder:
**MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD., Yao-shi,
Osaka, JP**

(74) Vertreter:
**Global IP Europe Patentanwaltskanzlei, 80538
München, DE**

(72) Erfinder:
**Toribuchi, Taito, Yao-shi, Osaka, JP; Shimizu,
Yoshihiko, Yao-shi, Osaka, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Faserschlichtemittel und dessen Anwendung**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Faserschlichtemittel bereitgestellt, das die zeitabhängige Aushärtung von geschichteten Fasersträngen minimiert.

Das Faserschlichtemittel enthält ein Epoxidharz (A) und ein Tensid (B), und eine nichtflüchtige Komponente des Schlichtemittels hat eine komplexe Viskosität im Bereich von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s, gemessen bei 25°C und einer Spannung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz, und einen Verlustmodul im Bereich von 1 Pa bis 15 Pa, gemessen bei 120°C und einer Spannung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz. Das in Anspruch 1 beschriebene Faserschlichtemittel, das das Epoxidharz (A) enthält, das eine Verbindung (a1) der allgemeinen Formel (1) enthält, wird bevorzugt.

Beschreibung

[Technisches Gebiet]

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Faserschlichtemittel und dessen Anwendung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Faserschlichtemittel, einen Faserstrang, auf dem das Schlichtemittel aufgetragen ist und einen aus dem geschlichteten Faserstrang hergestellten faserverstärkten Verbundwerkstoff.

[Stand der Technik]

[0002] Faserverstärkte Verbundwerkstoffe, die durch die Verstärkung von Kunststoffen (sogenannten Matrixharzen) mit verschiedenen synthetischen Fasern hergestellt werden, finden breite Anwendung in der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrtindustrie, der Sport- und Freizeitartikelindustrie sowie in der allgemeinen Industrie. Verstärkungsfasern, die für die Verbundwerkstoffe eingesetzt werden, umfassen anorganische Fasern wie Kohlenstofffasern, Glasfasern und Keramikfasern sowie organische Fasern wie Aramidfasern, Polyamidfasern und Polyethylenfasern. Diese Fasern werden in der Regel als Endlosfilamenten hergestellt und später mit fortschrittlichen Techniken zu verschiedenen Formen von Textilien verarbeitet. Solche Textilien enthalten ein unidirektionales Prepreg genanntes folienförmiges Zwischenmaterial, das durch Auftragen von Heißschmelzharz auf Fasern und Aufwickeln auf eine Trommel hergestellt wird, durch Filamentwicklung hergestelltes Textilmaterial, Gewebe und geschnittene Fasern.

[0003] Epoxidharze werden im Allgemeinen als Matrixharz für faserverstärkte Verbundwerkstoffe verwendet. Neben Epoxidharzen werden auch radikalisch polymerisierte Matrixharze, wie ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze und Acrylharze, als Matrixharz verwendet.

[0004] Die Benetzung und Bindung zwischen dem Matrixharz und einer Verstärkungsfaser sind wichtige Faktoren zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von faserverstärkten Verbundwerkstoffen. Daher wurden Schlichtemittel zur Verbesserung der Benetzung und Bindung zwischen der Verstärkungsfaser und den oben erwähnten Epoxidharzen oder radikalpolymerisierten Matrixharzen vorgeschlagen.

[0005] Die Fasern müssen eine ausreichende Kohäsionskraft aufweisen, um Garn- und Faserbrüche zu verhindern und die Verschlechterung der textilen Eigenschaften und der Qualität bei der Herstellung von Textilien und Verbundwerkstoffen zu minimieren. Darüber hinaus müssen die Stränge eine angemessene Verstreichbarkeit aufweisen, die es ihnen ermöglicht, sich gleichmäßig auszubreiten, ohne dass sich Lücken zwischen den einzelnen Fasern bilden, während sie ihre Strangform für die Herstellung hochwertiger Verbundstoffe beibehalten.

[0006] Mit den in PTL 1 und PTL 2 vorgeschlagenen Schlichtemitteln wird eine verbesserte Faserkohäsion der geschlichteten Fasern erreicht, um Garn- und Faserbrüche zu verhindern und die Verschlechterung der Eigenschaften und der Qualität der geschlichteten Faserstränge zu minimieren. Obwohl frisch geschlichtete Faserstränge keine Probleme verursachen, können geschlichtete Faserstränge, die über einen bestimmten Zeitraum gelagert werden, manchmal eine unzureichende Verstreichbarkeit aufweisen und eine unzureichende Qualität des resultierenden Verbundwerkstoffs verursachen.

[Entgegenhaltungsliste]

[Patentliteratur]

PTL 1: JP-A-2015-190067

PTL 2: JP-A-2016-89276

[Zusammenfassung der Erfindung]

[Technisches Problem]

[0007] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung untersuchten die Ursachen für diese Probleme und stellten fest, dass geschlichtete Faserstränge mit der Zeit aushärten und zu einer unzureichenden Verstreichbarkeit führen.

[0008] Die vorliegende Erfindung zielt darauf ab, ein Faserschlichtemittel, das die zeitabhängige Aushärtung von geschichteten Fasersträngen minimiert, einen Faserstrang, auf dem das Schlichtemittel aufgetragen ist, und einen aus dem Faserstrang hergestellten faserverstärkten Verbundwerkstoff bereitzustellen.

[Lösung des Problems]

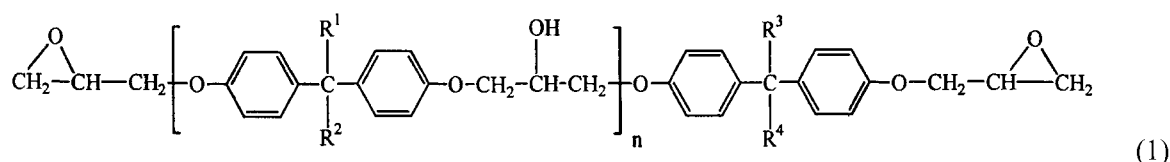
[0009] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben sich mit der Lösung des oben genannten Problems befasst und festgestellt, dass die oben genannten Probleme durch ein Faserschlichtemittel gelöst werden, das ein Epoxidharz (A) und ein Tensid (B) aufweist und spezifische Werte der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls hat.

[0010] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung umfasst die folgenden Aspekte.

1) Faserschlichtemittel, das ein Epoxidharz (A) und ein Tensid (B) enthält, wobei eine komplexe Viskosität der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels im Bereich von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s liegt, gemessen bei 25°C und bei einer Dehnung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz, und ein Verlustmodul der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels im Bereich von 1 Pa bis 15 Pa liegt, gemessen bei 120°C und bei einer Dehnung von 1 und einer Frequenz von 1 Hz.

2) Das Faserschlichtemittel gemäß 1), das das Epoxidharz (A) enthält, das eine Verbindung (a1) enthält, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird:

[Chem. 1]



wobei R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen und n eine ganze Zahl von mindestens 0 ist.

3) Das Faserschlichtemittel gemäß 2), das eine nichtflüchtige Komponente enthält, die mindestens 20 Gew.-% des Epoxidharzes (A) enthält, und die Verbindung (a1) eine durch die allgemeine Formel (1) dargestellte Verbindung mit n gleich oder größer als 2 enthält.

4) Das Faserschlichtemittel gemäß 2) oder 3), das die Verbindung (a1) mit R¹, R², R³ und R⁴ aus einem Wasserstoffatom enthält.

5) Das Faserschlichtemittel nach einem von 1) bis 4), das die nichtflüchtige Komponente enthält, die Vinylesterharz, gesättigtes Polyesterharz, ungesättigtes Polyesterharz und Kolophoniumesterharz in einer Gesamtmenge von 20 Gew.-% oder weniger enthält.

6) Ein Faserstrang, auf dem das Schlichtemittel nach einem von 1) bis 5) aufgetragen ist.

7) Faserverstärkter Verbundstoff, der ein Matrixharz und den Faserstrang gemäß 6) enthält.

8) Der faserverstärkte Verbundwerkstoff gemäß 7), der ein wärmehärtendes Harz als Matrixharz enthält.

[Vorteilhafte Auswirkungen der Erfindung]

[0011] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung minimiert die zeitabhängige Aushärtung von geschichteten Fasersträngen. Die Verstärkungsfaserstränge der vorliegenden Erfindung tragen zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit hervorragenden Eigenschaften bei.

[Beschreibung der Ausführungsformen]

[0012] Die Komponenten des Faserschlichtemittels der vorliegenden Erfindung werden nun im Detail erläutert.

Epoxidharz (A)

[0013] Das Epoxidharz (A) ist eine Komponente des Faserschlichtemittels der vorliegenden Erfindung.

[0014] Das Epoxidharz umfasst beispielsweise Epoxidharze vom Bisphenol-Typ, Epoxidharze vom Bisphenol-Novolak-Typ, Epoxidharze vom Amin-Typ, Epoxidharze vom Phenol-Novolak-Typ, Epoxidharze vom Kresol-Novolak-Typ, Epoxidharze vom Resorcin-Typ, Epoxidharze vom Phenol-Aralkyl-Typ, Epoxidharze vom Naphthol-Aralkyl-Typ, Epoxidharze vom Dicyclopentadien-Typ, Epoxidharze mit Biphenylgerüst, isocyanatmodifizierte Epoxidharze, Epoxidharze vom Tetraphenylethan-Typ und Epoxidharze vom Triphenylmethan-Typ.

[0015] Die hier erwähnten Epoxidharze vom Bisphenol-Typ sind Bisphenolverbindungen mit zwei glycidylierten phenolischen Hydroxygruppen pro Molekül und umfassen Bisphenol-A-Typen, Bisphenol-F-Typen, Bisphenol-AD-Typen, Bisphenol-S-Typen sowie die Halogenide, alkylsubstituierten Produkte, säuremodifizierte Produkte und hydrierten Produkte dieser Bisphenolverbindungen. Vorzugsweise können nicht nur die Monomere dieser Verbindungen, sondern auch deren Polymere mit wiederkehrenden Einheiten verwendet werden.

[0016] Die Epoxidharze vom Amintyp umfassen beispielsweise Tetraglycidyl-Diaminodiphenylmethan, Triglycidyl-Aminophenol, Triglycidyl-Aminokresol, Tetraglycidyl-Xylylendiamin sowie die Halogenide, alkynolsubstituierten Produkte und hydrierten Produkte dieser Epoxidharze.

[0017] Ein Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (A) sollte vorzugsweise im Bereich von 100 g/eq bis 2500 g/eq liegen, um die zeitabhängige Aushärtung von geschlichteten Fasersträngen zu verhindern. Die Obergrenze des Epoxidäquivalents liegt vorzugsweise bei 2000 g/eq, besonders bevorzugt bei 1600 g/eq. Die untere Grenze des Epoxidäquivalents sollte dagegen vorzugsweise 200 g/eq und besonders bevorzugt 300 g/eq betragen. Das hier genannte Epoxidäquivalent wird gemäß JIS K 7236 ermittelt. Das Epoxidäquivalent sollte vorzugsweise im Bereich von 200 g/eq bis 2000 g/eq, und besonders bevorzugt im Bereich von 300 g/eq bis 1600 g/eq liegen.

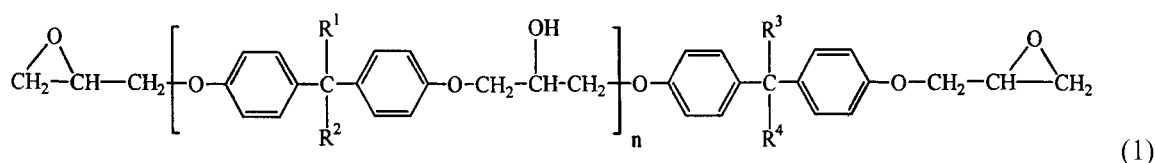
[0018] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Epoxidharzes (A) sollte vorzugsweise im Bereich von 100 bis 10000 liegen, um die erwünschte Wärmebeständigkeit zu erreichen und den Bereich der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls der vorliegenden Erfindung, wie unten erwähnt, zu erfüllen. Die Obergrenze des durchschnittlichen Molekulargewichts sollte vorzugsweise 8000, und besonders bevorzugt 6000 betragen. Andererseits sollte die untere Grenze des durchschnittlichen Molekulargewichts vorzugsweise 400 und besonders bevorzugt 600 betragen. Das durchschnittliche Molekulargewicht sollte vorzugsweise im Bereich von 400 bis 8000 und besonders bevorzugt von 600 bis 6000 liegen.

[0019] Das Epoxidharz sollte vorzugsweise ein aromatisches Epoxidharz mit einem aromatischen Ring pro Molekül sein, um die Bindung zwischen einer Verstärkungsfasern und dem Matrixharz zu verbessern.

[0020] Das aromatische Epoxidharz umfasst Polyglycidyletherverbindungen von einkernigen mehrwertigen Phenolverbindungen wie Hydrochinon, Resorcin und Brenzkatechin; und Polyglycidyletherverbindungen von mehrkernigen mehrwertigen Phenolverbindungen, wie Dihydroxynaphthalin, Biphenol, Bisphenol F, Bisphenol A, Phenol-Novolak, o-Kresol-Novolak, Resorcin-Novolak, Bisphenol F-Novolak, Bisphenol A-Novolak, dicyclopentadienmodifiziertes Phenol, Triphenylmethan und Tetraphenylethan.

[0021] Von diesen aromatischen Epoxidharzen sollte die Verbindung (a1), die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird, vorzugsweise in dem Epoxidharz (A) enthalten sein, um die Wirkung der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

[Chem. 2]



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen und n eine ganze Zahl von mindestens 0 ist.

[0022] Von den oben genannten Verbindungen (a1) sollten die Epoxidharze vom Bisphenol F-Typ, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt werden, in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom darstellen, vorzugsweise in dem Epoxidharz (A) enthalten sein, um eine ausreichende Verstreichbarkeit von Fasersträngen zu erreichen und die Bereiche der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls der vorliegenden Erfindung, die unten beschrieben werden, zu erfüllen; und das Epoxidharz vom Bisphenol A-Typ, dargestellt durch die allgemeine Formel (1), in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander eine Methylgruppe darstellen, sollte vorzugsweise in dem Epoxidharz (A) enthalten sein, um ausreichende Verbundeigenschaften zu erreichen. Um die zeitabhängige Aushärtung der geschichteten Faserstränge zu minimieren, sollte vorzugsweise mindestens eines der Epoxidharze vom Bisphenol F-Typ und vom Bisphenol A-Typ im Epoxidharz (A) enthalten sein.

[0023] Die Verbindung (a1) sollte vorzugsweise eine Verbindung enthalten, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, in der n mindestens 2 und vorzugsweise mindestens 3 ist, um das Schlichtemittel mit minimaler zeitabhängiger Änderung zu erhalten und die Bereiche der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls der vorliegenden Erfindung, die unten beschrieben werden, zu erfüllen.

[0024] Das Herstellungsverfahren für die oben genannten Epoxidharze ist nicht spezifisch eingeschränkt und es können alle bekannten Verfahren verwendet werden. Die oben erwähnten Epoxidharze sind im Handel erhältlich und können zur Herstellung des Faserschlichtemittels der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Tensid (B)

[0025] Das in Kombination mit dem Epoxidharz (A) verwendete Tensid (B) ermöglicht eine einfache Dispergierung des Epoxidharzes (A) in Wasser und verbessert die Handhabungseigenschaften und die langfristige Lagerstabilität des resultierenden Faserschlichtemittels.

[0026] Das Tensid (B) ist nicht spezifisch eingeschränkt und kann aus bekannten Tensiden ausgewählt werden, einschließlich nichtionischer Tenside, anionischer Tenside, kationischer Tenside und amphoterer Tenside. Das Tensid (B) sollte vorzugsweise mindestens eines von nichtionischen Tensiden und anionischen Tensiden enthalten, wobei ein nichtionisches Tensid vorzuziehen ist. Es kann eines der Tenside oder eine Kombination von mindestens zwei Tensiden verwendet werden.

[0027] Nichtionische Tenside sind organische Verbindungen mit einer hydrophilen Gruppe und einer hydrophoben Gruppe. Die hydrophile Gruppe umfasst eine Polyoxyethylengruppe und eine statistische Polyoxyethyl-Propylenoxid-Copolymergruppe. Die hydrophobe Gruppe umfasst eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine polyzyklische Arylgruppe und eine Polypropylenoxidgruppe.

[0028] Nichtionische Tenside umfassen beispielsweise nichtionische Tenside aus Alkylenoxid-Addukten (hergestellt durch Addition eines Alkylenoxids wie Ethylenoxid und Propylenoxid (einschließlich einer Kombination von mindestens zwei Arten von Alkylenoxiden) an höhere Alkohole, höhere Fettsäuren, Alkylphenole, styrolisierte Phenole, Benzylphenol, Bisphenol, Sorbitan, Sorbitanester, Rizinusöl und hydriertes Rizinusöl); nichtionische Tenside, die durch Zusatz höherer Fettsäuren zu einem Polyalkylenglykol hergestellt werden, und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere. Von diesen nichtionischen Tensiden sind nichtionische Tenside mit Polyoxyethylengruppen an den mehreren Enden des Polymers vorzuziehen, um die Wirkung der vorliegenden Erfindung zu erzielen. Die nichtionischen Tensiden mit Polyoxyethylengruppen an den mehreren Enden des Polymers umfassen solche, die durch Zugabe eines Ethylenoxids zu Sorbitan, Sorbitanester, Rizinusöl und hydriertem Rizinusöl hergestellt werden, und solche, die durch Zugabe eines Ethylenoxids zu Polypropylenglykol hergestellt werden (sogenannte Tenside vom Typ Pluronic™).

[0029] Die Alkyl- oder Alkenylgruppe, die die hydrophobe Gruppe bildet, umfasst die Methylgruppe, die Ethylgruppe, die Propylgruppe, die Butylgruppe, die Hexylgruppe, die 2-Ethylhexylgruppe, die Decylgruppe, die Laurylgruppe, die Isodecylgruppe, die Tridecylgruppe, die Cetylgruppe, die Stearylgruppe, die Oleylgruppe und die Behenylgruppe. Die Alkyl- oder Alkenylgruppe kann eine primäre, sekundäre oder tertiäre Alkyl- oder Alkenylgruppe sein und kann eine lineare oder verzweigte Struktur haben.

[0030] Die Alkylarylgruppe, die die hydrophobe Gruppe bildet, umfasst die Tolygruppe, Xylylgruppe, Cumylgruppe, Octylphenylgruppe, 2-Ethylhexylphenylgruppe, Nonylphenylgruppe, Decylphenylgruppe und Methylphenylgruppe. Die Position und Anzahl der Alkylgruppen in der Alkylarylgruppe sind nicht spezifisch eingeschränkt.

[0031] Die polyzyklische Arylgruppe, die die hydrophobe Gruppe bildet, umfasst die Styrylphenylgruppe, die Styrylmethylphenylgruppe, die Styrylnonylphenylgruppe, die Alkylstyrylphenylgruppe, die Distyrylphenylgruppe, die Distyrylmethylphenylgruppe, die Tristyrylphenylgruppe, die Benzylphenylgruppe, die Dibenzylphenylgruppe, die Alkyldiphenylgruppe, die Diphenylgruppe, die Kumylphenylgruppe, die Naphthylgruppe und die Bisphenolgruppe. Die Position und Anzahl der Substitutionsgruppen in der polyzyklischen Arylgruppe sind nicht spezifisch eingeschränkt.

[0032] Die oben genannte höhere Fettsäure umfasst Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Montansäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eleostearinsäure, Ricinolsäure, Erucasäure, Kokosölfettsäure, Palmölfettsäure, Palmkernölfettsäure, Talgfettsäure, Rizinusölfettsäure und Rapsölfettsäure.

[0033] Von diesen nichtionischen Tensiden sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere vorzuziehen, um die Wirkung der vorliegenden Erfindung zu erzielen. Das durchschnittliche Molekulargewicht der nichtionischen Tenside sollte vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 18000 und besonders bevorzugt im Bereich von 3000 bis 6000 liegen, damit die Form der geschichteten Faserstränge ausreichend erhalten bleibt.

[0034] Das in der vorliegenden Erfindung erwähnte gewichtsmittlere Molekulargewicht wurde aus den Peaks berechnet, die mit einem Differential-Brechungsindex-Detektor in der Hochleistungs-Gelpermeationschromatographie mit einem Gerät (HLC-8220GPC, hergestellt von der Tosoh Corporation) gemessen wurden, in dem eine Probe mit einer Konzentration von 3 mg/cm³ in Trennsäulen (KF-402HQ und KF-403HQ, hergestellt von Showa Denko K.K.) injiziert wurde.

[0035] Die anionischen Tenside umfassen beispielsweise organische Carboxylate, organische Carboxylatsalze, Sulfatsalze höherer Alkohole oder höherer Alkoholether, organische Sulfonatsalze und Phosphatsalze höherer Alkohole oder höherer Alkoholether. Von diesen Tensiden sind die organischen Sulfatsalze und die organischen Phosphatsalze vorzuziehen.

[0036] Die anionischen Tenside umfassen insbesondere Alkylsulfatsalze, Alkylarylsulfatsalze, polyzyklische Arylsulfatsalze, Polyoxyalkylenalkylethersulfatsalze, Polyoxyalkylenalkylarylethersulfatsalze (wie Polyoxyalkylenononylphenylethersulfatsalze), Polyoxyalkylen-polyzyklische Arylsulfatsalze (wie Polyoxyalkylen-tristyrylphenylethersulfatsalze, Polyoxyalkylen-distyrylphenylethersulfatsalze, Polyoxyalkylen-styrylphenylethersulfatsalze, Polyoxyalkylen-styrylmethylphenylethersulfatsalze, Polyoxyalkylen-Distyrylmethylphenylethersulfatsalze, Polyoxyalkylen-Tristyrylmethylphenylethersulfat-Salze, Polyoxyalkylen-Benzylphenylethersulfat-Salze, Polyoxyalkylen-Dibenzylphenylethersulfat-Salze, Polyoxyalkylen-Cumylphenylethersulfat-Salze, Polyoxyalkylen-Dicumylphenylethersulfat-Salze und Polyoxyalkylen-Naphthylethersulfat-Salze), Polyoxyalkylen-Alkylmehrwertiger-Alkohol-Ethersulfat-Salze, Alkylsulfonat-Salze, α -Olefin-Sulfonat-Salze, Alkylarylsulfonatsalze, Alkylaryldisulfonatsalze (wie Alkyldiphenyldisulfonatsalze), Bis(polyoxyalkylenstyrylphenylether)-succinatesulfonatsalze, Alkylsulfosuccinatsalze, Alkylphosphatsalze, Alkylarylphosphatsalze, Polyoxyalkylenalkyletherphosphatsalze, Polyoxyalkylenalkylaryletherphosphatsalze, polyzyklische Aryletherphosphatsalze, Polyoxyalkylenpolyzyklische Aryletherphosphatsalze, Polyoxyalkylenalkylpolyhydroxyalkoholetherphosphatsalze, aromatische Sulfonatsalze (wie Alkylnaphthalinsulfonatsalze und Naphthalinsulfonatsalze), aromatische sulfonische Formalinkondensatsalze (wie Alkylnaphthalinsulfon-Formalinkondensatsalze, Naphthalinsulfon-Formalinkondensatsalze, und Kondensat aus Kreosotölsulfonatsalz und Formalin), Melaminsulfonatsalzkondensat, Bisphenolsulfonatsalzkondensat, Alkylcarboxylatsalz, Polyoxyalkylenalkylethercarboxylatsalz, Polycarbonatsalz, Truthahnrotöl und Lignosulfonatsalz.

[0037] Bei den in den oben genannten anionischen Tensiden enthaltenen Salzen kann es sich um Salze von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammonium, organischen Aminen und tertiären Ammoniumverbindungen handeln. Die Alkalimetalle umfassen Natrium, Kalium und Lithium. Die Erdalkalimetalle umfassen Magnesium, Calcium und Barium. Die organischen Amine umfassen Alkylamine (wie Trimethylamin, Triethylamin, Monomethylamin und Dimethylamin), Alkanolamine (wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Dimethylethanolamin und Diethylethanolamin). Die tertiären Ammoniumverbindungen umfassen Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetra-

methanolammonium und Tetraethanolammonium. Es kann eines der anionischen Tenside oder eine Kombination von mindestens zwei dieser Tenside verwendet werden.

[0038] Von diesen Salzen sind Ammoniumsalze, organische Aminsalze und tertiäre Ammoniumsalze für eine gute Affinität des resultierenden Schlichtemittels zu einem Matrixharz vorzuziehen.

[0039] Die kationischen Tenside umfassen beispielsweise kationische Tenside vom Typ der quaternären Ammoniumsalze (wie Lauryltrimethylammoniumchlorid und Oleylmethylethylammoniummethosulfat) und kationische Tenside vom Typ der Aminsalze (wie Polyoxyethylenlaurylaminlactatsalz).

[0040] Die amphoteren Tenside umfassen beispielsweise amphotere Tenside vom Aminosäuretyp (wie Natriumlaurylaminopropionat) und amphotere Tenside vom Betaintyp (wie Stearyldimethylbetain und Lauryldihydroxyethylbetain).

Andere Harze

[0041] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung kann mindestens ein Harz enthalten, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Vinylesterharzen, gesättigten Polyesterharzen, ungesättigten Polyesterharzen und Kolophoniumesterharzen besteht. Die nichtflüchtige Komponente des Schlichtemittels sollte vorzugsweise diese Harze in einer Gesamtmenge von 20 Gew.-% oder weniger enthalten, um die zeitabhängige Veränderung des Schlichtemittels zu minimieren. Die Obergrenze der Menge liegt vorzugsweise bei 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%. Andererseits sollte die Untergrenze der Menge vorzugsweise 0 Gew.-% betragen.

[0042] Die oben genannten Harze sollten vorzugsweise eine polymerisierbare Doppelbindung in der Molekularstruktur aufweisen, da das Schlichtemittel, das ein solches Harz enthält, den geschichteten Fasersträngen eine gute Formbeständigkeit verleiht und die Affinität der geschichteten Faserstränge zu den Matrixharzen verbessert. Zu den Harzen, die eine solche Wirkung erzielen, gehören beispielsweise Vinylesterharze, ungesättigte Polyesterharze und Kolophoniumesterharze.

[0043] Die Vinylesterharze umfassen beispielsweise Epoxy(meth)acrylate, die durch Veresterung von Epoxidharzen und einer α,β -ungesättigten Monocarbonsäure erhalten werden. Die α , β -ungesättigte Monocarbonsäure umfasst beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Tiglinsäure und Zimtsäure. Die Kombination von mindestens zwei dieser Säuren kann verwendet werden. Insbesondere umfassen die Vinylesterharze beispielsweise (meth)acrylatmodifizierte Epoxidharze vom Bisphenol-Typ (endständig (meth)acrylatmodifizierte Harze, die durch Reaktion der Epoxidgruppe des Epoxidharzes vom Biphenol-A-Typ und der Carboxylgruppe der (Meth)acrylsäure erhalten werden).

[0044] Die gesättigten Polyesterharze umfassen beispielsweise aliphatische Polyesterharze und aromatische Polyesterharze. In der Regel werden aromatische Polyesterharze, beispielsweise Polyalkylenarylarharze oder gesättigte aromatische Polyesterharze, verwendet.

[0045] Die aromatischen Polyesterharze umfassen beispielsweise PolyC₂₋₄ alkylenterephthalat, wie Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT); PolyC₂₋₄ alkylennaphthalat, das dem Polyalkylenterephthalat entspricht (beispielsweise Polyethylennaphthalat); und 1,4-Cyclohexyldimethylenterephthalat (PCT). Bei den aromatischen Polyesterharzen kann es sich um einen Copolyester handeln, der als Hauptkomponente Alkylenarylateinheiten enthält (beispielsweise mindestens 50 Gew.-%). Die copolymerisierbare Komponente umfasst C₂₋₆ Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol und Hexandiol; PolyoxiC₂₋₄ alkylenglykol; asymmetrische aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure und Isophthalsäure und ihre Säureanhydride; und aliphatische Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure. Darüber hinaus kann den linearen Polyestern mit einer geringen Menge eines Polyols und/oder einer Polycarbonsäure eine verzweigte Struktur verliehen werden. Darüber hinaus können Polyesterharze, die mit einer modifizierenden Verbindung modifiziert sind (beispielsweise ein aromatisches Polyesterharz mit mindestens einer Gruppe, die aus Aminogruppen und Oxyalkylengruppen ausgewählt ist) verwendet werden. Die modifizierende Verbindung umfasst Polyamine (aliphatische Diamine, wie lineare oder verzweigte C₂₋₁₀ Alkylendiamine, einschließlich Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, 1,7-Diaminoheptan und 1,8-Diaminooctan; alicyclische Diamine, wie Isophorondiamin, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan und Bis(aminomethyl)cyclohexan, und aromatische Diamine, wie Phenylendiamin, Xylylendiamin und Diaminodiphenylmethan); und Polyole (beispielsweise (Poly)oxyC₂₋₄ -Alkylenglykole, wie (Poly)oxyethylenglykol, (Poly)oxytrimethylenglykol, (Poly)oxypropylenglykol und

(Poly)oxytetramethylenglykol). Die Modifikation kann beispielsweise durch Mischen und Erhitzen eines Polyesterharzes und einer modifizierenden Verbindung durchgeführt werden, um eine Amidierung, Veresterung oder Umesterung durchzuführen.

[0046] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der gesättigten Polyesterharze sollte vorzugsweise zwischen 3000 und 12000 und besonders bevorzugt zwischen 6000 und 11000 liegen. Die Säurezahl der gesättigten Polyesterharze sollte vorzugsweise 5 mg/KOH oder weniger betragen. Der Gewichtsanteil der gesättigten Polyesterharze an der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels sollte vorzugsweise nicht mehr als 20 % betragen.

[0047] Die ungesättigten Polyesterharze umfassen den ungesättigten Polyester, der durch Reaktion von Säuren, die α,β -ungesättigte Dicarbonsäure enthalten, mit einem Alkohol erhalten wird. Die α,β -ungesättigte Dicarbonsäure umfasst beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und ihre Derivate, wie Säureanhydride. Die Kombination von mindestens zwei dieser Säuren kann verwendet werden. Optional können andere Säuren als die α,β -ungesättigte Dicarbonsäure, wie gesättigte Dicarbonsäuren, einschließlich Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure, und ihre Derivate, wie ihre Säureanhydride, in Kombination mit der α,β -ungesättigten Dicarbonsäure verwendet werden. Der Alkohol umfasst beispielsweise aliphatische Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol; alicyclische Dirole, wie Cyclopentandiol und Cyclohexandiol; aromatische Dirole, wie hydriertes Bisphenol A, Propylenoxid-Addukt (1 mol bis 100 mol) von Bisphenol A und Xylenglykol; und mehrwertige Alkohole, wie Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Die Kombination von mindestens zwei der Alkohole kann verwendet werden.

[0048] Insbesondere umfassen die ungesättigten Polyesterharze beispielsweise Kondensate aus Fumarsäure oder Maleinsäure und einem Ethylenoxid-Addukt (im Folgenden als EO abgekürzt) von Bisphenol A, Kondensate aus Fumarsäure oder Maleinsäure und einem Propylenoxid-Addukt (im Folgenden als PO abgekürzt) von Bisphenol A sowie Kondensate aus Fumarsäure oder Maleinsäure und einem EO-PO-Addukt (statistisch oder als Block) von Bisphenol A.

[0049] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der ungesättigten Polyesterharze sollte vorzugsweise zwischen 3000 und 12000 und besonders bevorzugt zwischen 3000 und 8000 liegen. Die Säurezahl der Harze sollte vorzugsweise 5 mg/KOH oder weniger betragen. Der Gewichtsanteil der ungesättigten Polyesterharze an der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels sollte vorzugsweise nicht mehr als 20 % betragen.

[0050] Die Kolophoniumesterharze sind von Kolophonium abgeleitete Ester und umfassen beispielsweise einen Ester, der durch Veresterung von Kolophonium und einer hydroxygruppenhaltigen Verbindung erhalten wird.

[0051] Kolophonium ist ein natürliches Harz, das aus Kiefern und einem Gemisch gewonnen wird, das ein variables Verhältnis von Abietinsäure und ihren Isomeren enthält. Außer Abietinsäure sind unter anderem Dehydroabietinsäure, Dihydroabietinsäure, Neoabietinsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Levopimarsäure und Palustrinsäure enthalten.

[0052] Die hydroxygruppenhaltige Verbindung ist nicht speziell eingeschränkt und umfasst beispielsweise Verbindungen mit zwei Hydroxygruppen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, Pentandiol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Octandiol, Dipropylenglykol und Bisphenol A; Verbindungen mit drei Hydroxygruppen, wie Glycerin, Trimethylolpropan und Trimethylolpropan; Verbindungen mit vier Hydroxygruppen, wie Pentaerythrit, Sorbitan und Diglycerin; und Verbindungen mit sechs Hydroxygruppen, wie Sorbit und Dipentaerythrit.

[0053] Als Kolophoniumester können Verbindungen verwendet werden, die durch Zugabe von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid und Propylenoxid, zu den oben genannten Estern erhalten werden. Die Zugabe der Alkylenoxide kann nach einem üblichen Verfahren erfolgen. Der Gewichtsanteil des Kolophoniumesters an der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels sollte vorzugsweise 20 % oder weniger betragen.

Andere Komponenten

[0054] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung kann weitere Komponenten wie Wasser, organische Lösungsmittel, Schmiermittel, Antioxidantien und Antiseptika enthalten, um die Funktion des Schlichte-

mittels zu erhalten und die Anwendbarkeit auf Fasern zu verbessern, sofern diese Bestandteile die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen.

[0055] Die Wassermenge im erfindungsgemäßen Faserschlichtemittel ist nicht speziell beschränkt und sollte vorzugsweise zwischen 50 und 95 Gew.-% liegen, um eine ausreichende Stabilität und gute Handhabbarkeit des Schlichtemittels zu erreichen. Die Obergrenze der Wassermenge in dem erfindungsgemäßen Faserschlichtemittel sollte vorzugsweise 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 Gew.-% betragen. Andererseits sollte die untere Grenze der Menge vorzugsweise bei 55 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 60 Gew.-% liegen. Die Menge sollte vorzugsweise im Bereich von 55 Gew.-% bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt von 60 Gew.-% bis 70 Gew.-% liegen.

[0056] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung kann organische Lösungsmittel enthalten, darunter Alkohole (Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol usw.), Glykole (Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Isopropylglykol usw.), Aceton und Methylethylketon, sofern die organischen Lösungsmittel die Wirkung der vorliegenden Erfindung, die Sicherheit des Personals bei der Handhabung, die Verhütung von Bränden oder anderen Katastrophen und die Bekämpfung der Umweltverschmutzung nicht beeinträchtigen.

[0057] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung kann ein Gleitmittel enthalten, um die Handhabungseigenschaften der geschichteten Faserstränge zu verbessern. Das Gleitmittel umfasst Ester höherer Fettsäuren und höherer Alkohole, natürliche Öle und Fette (Kokosnussöl, Rindertalg, Olivenöl, Rapsöl usw.), flüssige Paraffine und Wachse. Die Beispiele für die höheren Fettsäuren sind wie oben beschrieben. Die Beispiele für die Alkylgruppen der höheren Alkohole sind die Alkylgruppen, die die hydrophile Gruppe wie oben beschrieben bilden. Zu den Wachsen gehören Polyethylen, Polypropylen, oxidiertes Polyethylen, oxidiertes Polypropylen, modifiziertes Polyethylen, modifiziertes Polypropylen, Paraffinwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Reiswachs und Bienenwachs.

[0058] Die nichtflüchtige Komponente des Faserschlichtemittels sollte vorzugsweise das Schmiermittel in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

[0059] Das Schmiermittel sollte vorzugsweise Fettsäuren und/oder Alkohole mit 30 oder mehr Kohlenstoffatomen und deren Ester enthalten, um eine ausreichende Formstabilität der geschichteten Faserstränge und eine gute Stabilität des Schlichtemittels zu erreichen. Ein solches Schmiermittel umfasst Candelillawachs und Carnaubawachs.

Schlichtemittel für Fasern

[0060] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung enthält das Epoxidharz (A) und das Tensid (B) und enthält die nichtflüchtige Komponente mit einer komplexen Viskosität und einem Verlustmodul innerhalb eines bestimmten Bereichs, um die zeitabhängige Aushärtung der geschichteten Faserstränge zu minimieren.

[0061] Die minimierte Aushärtung der geschichteten Faserstränge mit der Zeit wird den festgelegten Bereichen der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls der nichtflüchtigen Komponente zugeschrieben. Diese komplexe Viskosität und der Verlustmodul tragen zur kontrollierten Reaktion und Vernetzung des Epoxidharzes (A) allein oder mit dem Tensid (B) und anderen Komponenten bei. So wird die zeitabhängige Änderung des Speichermoduls und des Verlustmoduls der nichtflüchtigen Komponente verzögert, um den Anstieg der komplexen Viskosität zu unterdrücken und die zeitabhängige Aushärtung der geschichteten Faserstränge zu minimieren.

[0062] Die nichtflüchtige Komponente des Faserschlichtemittels der vorliegenden Erfindung sollte eine komplexe Viskosität im Bereich von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s aufweisen, gemessen bei 25°C und einer Dehnung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz. Die obere Grenze der komplexen Viskosität sollte vorzugsweise 9×10^3 Pa·s, besonders bevorzugt 7×10^3 Pa·s, besonders bevorzugt 5×10^3 Pa·s, besonders bevorzugt $3,0 \times 10^3$ Pa·s und ganz besonders bevorzugt $1,0 \times 10^3$ Pa·s betragen. Andererseits sollte die untere Grenze der komplexen Viskosität vorzugsweise $1,5 \times 10^2$ Pa·s, besonders bevorzugt 3×10^2 Pa·s und besonders bevorzugt 5×10^2 Pa·s betragen. Die komplexe Viskosität sollte vorzugsweise im Bereich von $1,5 \times 10^2$ Pa·s bis 9×10^3 Pa·s, besonders bevorzugt von $1,5 \times 10^2$ Pa·s bis 5×10^3 Pa·s und ganz besonders bevorzugt von 3×10^2 Pa·s bis 1×10^3 Pa·s liegen. Eine komplexe Viskosität von weniger als $1 \times$

10^2 Pa·s führt zu einem schlechten Zusammenhalt der geschichteten Faserstränge, was eine schlechte Funktion des Schlichtemittels zur Folge hat, und eine komplexe Viskosität von mehr als 1×10^4 Pa·s führt zu einem zu harten Schlichtefilm, der eine schlechte Verstreichbarkeit der Fasern nach der zeitabhängigen Aushärtung der geschichteten Faserstränge bewirkt.

[0063] Die nichtflüchtige Komponente des erfindungsgemäßen Schlichtemittels wird durch das Verfahren im Beispiel gemessen.

[0064] Die nichtflüchtige Komponente des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels sollte einen Verlustmodul im Bereich von 1 Pa bis 15 Pa aufweisen, gemessen bei 120°C und einer Dehnung von 1 und einer Frequenz von 1 Hz. Die obere Grenze des Verlustmoduls sollte vorzugsweise 14 Pa, besonders bevorzugt 12 Pa, besonders bevorzugt 10 Pa, besonders bevorzugt 8 Pa und ganz besonders bevorzugt 6 Pa betragen. Die untere Grenze des Verlustmoduls sollte dagegen vorzugsweise 1. Der Verlustmodul sollte vorzugsweise zwischen 1,5 Pa und 14 Pa, vorzugsweise zwischen 2 Pa und 10 Pa und besonders bevorzugt zwischen 2,5 Pa und 6 Pa liegen. Ein Verlustmodul von weniger als 1 Pa führt zu einem unzureichenden Zusammenhalt der Faserstränge. Ein Verlustmodul von mehr als 15 Pa führt zu einer schlechten Fließfähigkeit des auf der Faser getrockneten Schlichtemittels und damit zu einem ungleichmäßigen Schlichteauftrag auf die Faser. Der ungleichmäßige Schlichteauftrag führt mit der Zeit zu einer lokalen Verhärtung der geschichteten Faserstränge und einer schlechten Verstreichbarkeit der geschichteten Faserstränge. Die komplexe Viskosität und der Verlustmodul werden mit einem Rheometer in dem im Beispiel beschriebenen Verfahren gemessen.

[0065] Die Menge des Epoxidharzes (A) in der nichtflüchtigen Komponente des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels sollte vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% betragen, um ausreichende Eigenschaften des resultierenden Verbundmaterials zu erreichen und die oben genannten Bereiche der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls zu erfüllen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angestrebt werden. Die untere Grenze der Menge sollte vorzugsweise 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 Gew.-% betragen. Die Obergrenze der Menge sollte vorzugsweise 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 Gew.-% betragen. Die Menge sollte vorzugsweise im Bereich von 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 Gew.-% bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% liegen.

[0066] Die Menge des Epoxidharzes vom Bisphenol F-Typ, das durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom sind, in der nichtflüchtigen Komponente in dem Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung sollte vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% betragen, um die zeitabhängige Härtung der geschichteten Faserstränge zu minimieren. Die untere Grenze der Menge sollte vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% betragen. Andererseits sollte die Obergrenze der Menge vorzugsweise bei 90 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 80 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 70 Gew.-% liegen. Die Menge sollte vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% liegen.

[0067] Die Menge des Tensids (B) in der nichtflüchtigen Komponente des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels sollte vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% betragen, um eine gute Stabilität des Schlichtemittels zu erreichen und die oben genannten Bereiche der komplexen Viskosität und des Verlustmoduls zu erfüllen, die in der vorliegenden Erfindung angestrebt werden. Die untere Grenze der Menge sollte vorzugsweise 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% betragen. Andererseits sollte die Obergrenze der Menge vorzugsweise 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 Gew.-% betragen. Die Menge sollte vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt von 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% liegen.

[0068] Die Menge des Tensids (B) auf 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes (A) sollte vorzugsweise zwischen 20 Gewichtsteilen und 100 Gewichtsteilen liegen, um eine gute Stabilität des resultierenden Schlichtemittels zu gewährleisten. Die untere Grenze der Menge liegt vorzugsweise bei 25 Gewichtsteilen und noch besser bei 30 Gewichtsteilen. Andererseits sollte die Obergrenze der Menge vorzugsweise bei 90 Gewichtsteilen, vorzugsweise bei 80 Gewichtsteilen und besonders bevorzugt bei 70 Gewichtsteilen liegen. Die Menge sollte vorzugsweise im Bereich von 25 Gewichtsteilen bis 90 Gewichtsteilen und besonders bevorzugt von 30 Gewichtsteilen bis 80 Gewichtsteilen liegen.

[0069] Das Verfahren zur Herstellung des Schlichtemittels der vorliegenden Erfindung ist nicht spezifisch eingeschränkt und es können bekannte Verfahren verwendet werden. Die Verfahren umfassen die Zugabe der Komponenten, die das Schlichtemittel bilden, zu Wasser unter Rühren, um die wässrige Lösung, Emulsion oder Dispersion des Schlichtemittels herzustellen; die Herstellung der wässrigen Lösung, Emulsion oder

Dispersion der Komponenten, die das Schlichtemittel bilden, während der Herstellung der Komponenten; die Zugabe der Komponenten, die das Schlichtemittel bilden, zu Tensid-haltigem Wasser unter Rühren, um die wässrige Emulsion oder Dispersion des Schlichtemittels herzustellen; Mischen der Komponenten, aus denen das Schlichtemittel besteht, mit einer zuvor hergestellten Emulsion oder Dispersion, um die wässrige Emulsion oder Dispersion des Schlichtemittels herzustellen; Mischen der Komponenten, aus denen das Schlichtemittel besteht, Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur oberhalb ihrer Erweichungspunkte und allmähliche Zugabe von Wasser unter mechanischer Scherung durch einen Homogenisator, Mischer oder eine Kugelmühle, um die Mischung durch Phasenumkehr zu emulgieren, um die wässrige Emulsion oder Dispersion des Schlichtemittels herzustellen; und Mischen der zuvor emulgierten oder dispergierten Komponenten des Schlichtemittels in einem Schlichtebad.

[0070] Das Schlichtemittel der vorliegenden Erfindung ist selbstemulgierbar und/oder emulgierbar und dispergierbar in Wasser. Die durchschnittliche Teilchengröße des emulgierten oder dispergierten Schlichtemittels ist nicht spezifisch eingeschränkt und sollte vorzugsweise 10 µm oder weniger betragen, bevorzugter im Bereich von 0,01 µm bis 1 µm und besonders bevorzugt von 0,01 µm bis 0,5 µm, um eine gute Formstabilität der geschichteten Faserstränge zu erreichen. Die hier genannte durchschnittliche Teilchengröße ist der arithmetische Mittelwert, der aus der mit einem Laserbeugungs-/Streuungs-Teilchengrößenverteilungsanalysator (LA-920, hergestellt von Horiba Ltd.) gemessenen Teilchengrößenverteilung berechnet wird.

[0071] Die Konzentration der nichtflüchtigen Komponente in dem Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung ist nicht spezifisch eingeschränkt und sollte vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% liegen, um eine gute Handhabbarkeit des Schlichtemittels zu erreichen.

[0072] Die Konzentration der nichtflüchtigen Komponente wird durch die Schritte des gleichmäßigen Verteilens von 2,0 g bis 3,0 g des Schlichtemittels auf Aluminiumblech, des Trocknens des Mittels unter Infrarotbestrahlung bei 110°C, bis die Gewichtsschwankungsbreite der flüchtigen Komponente für 150 Sekunden auf 0,15% gesunken ist, des genauen Wiegens des Restes auf dem Aluminiumblech und des Berechnens des Prozentsatzes des Gewichts des Restes zum Gewicht des Schlichtemittels vor dem Trocknen bestimmt.

[0073] Die Viskosität des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels bei 25°C sollte vorzugsweise im Bereich von 10 mPa·s bis 100.000 mPa·s und besonders bevorzugt von 10 mPa·s bis 5.000 mPa·s liegen, um eine gute Handhabung des Schlichtemittels zu gewährleisten. Die Viskosität wird mit einem Brookfield-Viskosimeter bei der konstanten Temperatur von 25°C gemessen.

[0074] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels sollte vorzugsweise im Bereich von 2 bis 12 und besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 10 liegen, um eine gute Stabilität des formulierten Schlichtemittels zu gewährleisten. Der pH-Wert wird mit einem pH-Meter bei einer konstanten Temperatur von 25°C gemessen.

[0075] Das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung sollte vorzugsweise ein hochkonzentriertes Produkt sein, wie oben für den Vertrieb erwähnt, und sollte vorzugsweise ein niedrigkonzentriertes Produkt (beispielsweise 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%) für die Herstellung von geschichteten Fasersträngen sein. Hochkonzentrierte Schlichtemittel verringern die Transport- und Lagerkosten, und auf niedrige Konzentration verdünnte und auf Fasern aufgebraute Schlichtemittel ermöglichen die Herstellung von Fasersträngen, die den geformten Produkten aus Verbundwerkstoffen eine ausgezeichnete Festigkeit verleihen.

Faserstrang

[0076] Ein Faserstrang der vorliegenden Erfindung wird durch Aufbringen des Faserschlichtemittels auf einen Grundfaserstrang hergestellt und zur Verstärkung eines duroplastischen oder thermoplastischen Matrixharzes verwendet.

[0077] Ein Herstellungsverfahren für den Faserstrang der vorliegenden Erfindung umfasst den Schlichteprozess, bei dem das Faserschlichtemittel auf einen Grundfaserstrang aufgebracht und der geschichtete Faserstrang getrocknet wird.

[0078] Das Verfahren zum Auftragen des Faserschlichtemittels auf einen Grundfaserstrang ist nicht speziell eingeschränkt, und es können alle bekannten Verfahren einschließlich des Auftragens mit Walzen, des

Tauchens mit Walzen und des Sprühens verwendet werden. Von diesen Verfahren ist das Tauchen mit Walzen für ein gleichmäßiges Auftragen des Faserschlichtemittels auf einen Grundfaserstrang vorzuziehen.

[0079] Die Trocknungsmethode für den geschlichteten Faserstrang ist nicht spezifisch eingeschränkt, und der geschlichtete Faserstrang kann mit Heizwalzen, Heißluft oder Heizplatten erhitzt und getrocknet werden. Die Trocknungstemperatur ist nicht spezifisch eingeschränkt und liegt beispielsweise zwischen 100°C und 250°C.

[0080] Zum Aufbringen des erfindungsgemäßen Faserschlichtemittels auf einen Grundfaserstrang können alle Komponenten des Faserschlichtemittels vor dem Aufbringen auf den Grundfaserstrang gemischt werden, oder die Komponenten können in zwei oder mehr Stufen getrennt auf den Grundfaserstrang aufgebracht werden. Darüber hinaus können wärmehärtende Harze wie Epoxidharze, Vinylesterharze und Phenolharze und/oder thermoplastische Harze, die nicht zu den polymeren Bestandteilen des Faserschlichtemittels der vorliegenden Erfindung gehören, wie Polyolefinharze, Nylonharze, Polycarbonatharze, Polyesterharze, Polyacetalharze, ABS-Harze, Phenoxyharze, Polymethylmethacrylatharze, Polyphenylensulfidharze, Polyetherimidharze und Polyetherketonharze, können auf den synthetischen Grundfaserstrang in einer Menge aufgebracht werden, die die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

[0081] Der Verstärkungsfaserstrang der vorliegenden Erfindung wird als Verstärkungsfaser für einen Verbundwerkstoff verwendet, der duroplastische Harze oder thermoplastische Harze als Matrixharz enthält. Die Form der Verstärkungsfaser kann ein Endlosfilament oder eine auf eine bestimmte Länge geschnittene Faser sein.

[0082] Die Menge der nichtflüchtigen Komponente des Faserschlichtemittels, die auf einen Grundfaserstrang aufgebracht wird, kann wahlweise entsprechend den für die geschlichteten Faserstränge erforderlichen Funktionen ausgewählt werden. Die Menge der nichtflüchtigen Komponente sollte vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 20 Gew.-% eines synthetischen Grundfaserstrangs liegen. Beim Aufbringen des Schlichtemittels auf einen Endlosfilamentstrang sollte die Menge der nichtflüchtigen Bestandteile vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-% des Grundfaserstrangs liegen. Zum Aufbringen des Schlichtemittels auf einen in eine vorbestimmte Länge geschnittenen Faserstrang sollte die Menge der nichtflüchtigen Komponente vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% des geschnittenen Faserstrangs liegen.

[0083] Eine unzureichende Menge des Faserschlichtemittels auf einem Faserstrang kann zu einer schlechten Wirkung der vorliegenden Erfindung führen, um dem geschlichteten Faserstrang eine gute Formbeständigkeit zu verleihen, und kann dem Faserstrang auch keine ausreichende Kohäsion verleihen, so dass die Handhabungseigenschaften des geschlichteten Faserstrangs schlecht sind. Andererseits ist eine übermäßige Menge des Faserschlichtemittels auf einem Faserstrang nicht vorteilhaft, weil ein solcher geschlichteter Faserstrang zu steif werden und eine schlechte Formbeständigkeit aufweisen kann und möglicherweise nicht ausreichend mit einem Matrixharz imprägniert wird, wenn ein faserverstärkter Verbundstoff geformt wird.

[0084] Die Fasern der Grundfaserstränge, auf die das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden soll, umfassen anorganische Fasern, wie Kohlenstofffasern, Glasfasern und Keramikfasern, und organische Fasern, wie Aramidfasern, Polyethylenfasern, Polyethylenterephthalatfasern, Polybutylenterephthalatfasern, Polyethylennaphthalatfasern, Polyarylatfasern, Polyacetalfasern, PBO-Fasern, Polyphenylensulfidfasern und Polyketonfasern. Von diesen Fasern ist mindestens eine Faser, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstofffaser, Aramidfaser, Polyethylenfaser, Polyethylenterephthalatfaser, Polybutylenterephthalatfaser, Polyethylennaphthalatfaser, Polyarylatfaser, Polyacetalfaser, PBO-Faser, Polyphenylensulfidfaser und Polyketonfaser, im Hinblick auf die Eigenschaften des resultierenden faserverstärkten Verbundstoffs vorzuziehen, wobei Kohlenstofffaser besonders bevorzugt ist.

[0085] Der Faserstrang der vorliegenden Erfindung ist ein Faserbündel, das aus 3000 bis 100.000 Monofilamenten mindestens einer Faser aus der Gruppe der oben genannten Fasern besteht. Die Anzahl der Monofilamente, aus denen der Faserstrang besteht, sollte vorzugsweise mindestens 10.000 und besonders bevorzugt mindestens 20.000 betragen, wenn man die Handhabungseigenschaften und die Formbeständigkeit der resultierenden geschlichteten Faserstränge berücksichtigt. Der erfindungsgemäße Faserstrang kann einem Streuverfahren unterzogen werden, bei dem die Breite des geschlichteten Faserstrangs verbreitert wird. Der Faserstrang wird beispielsweise durch Reibung auf einer Metalloberfläche gestreut, und die Temperatur für den Streuvorgang liegt beispielsweise im Bereich von 20°C bis 100°C.

Faserverstärkter Verbundwerkstoff

[0086] Ein faserverstärkter Verbundwerkstoff der vorliegenden Erfindung besteht aus einem wärmehärtenden Matrixharz oder thermoplastischen Matrixharz und dem oben erwähnten Verstärkungsfaserstrang. Auf dem Verstärkungsfaserstrang wird das Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung aufgetragen, um eine gute Affinität zwischen dem Verstärkungsfaserstrang und einem Matrixharz zu erreichen, und wird zu einem faserverstärkten Verbundwerkstoff hergestellt, in dem die Verstärkungsfaser und ein Matrixharz fest miteinander verbunden sind.

[0087] Der faserverstärkte Verbundwerkstoff der vorliegenden Erfindung setzt sich aus einem Matrixharz und dem oben genannten Faserstrang zusammen. Auf den Faserstrang wird das erfindungsgemäße Faserschlichtemittel aufgetragen, das den Faserstrang gleichmäßig beschichtet. Dadurch hat der Faserstrang eine gute Affinität zu einem Matrixharz und wird zu einem faserverstärkten Verbundwerkstoff hergestellt, bei dem der Faserstrang und ein Matrixharz fest miteinander verbunden sind. Darüber hinaus verhindert die minimierte thermische Zersetzung des Schlichtemittels bei der Hochtemperaturbehandlung die Verschlechterung der Bindung zwischen den geschichteten Fasersträngen und dem Matrixharz, die häufig durch ein Schlichtemittel verursacht wird, das sich durch Hitze zersetzt. Das hier erwähnte Matrixharz ist ein Matrixharz, das aus einem wärmehärtenden Harz oder einem thermoplastischen Harz besteht und eines oder eine Kombination von mindestens zwei dieser Harze enthalten kann. Das wärmehärtende Matrixharz ist nicht speziell eingeschränkt und umfasst Epoxidharze, Phenolharze, ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Cyanatesterharze und Polyimidharze. Das thermoplastische Matrixharz ist nicht speziell eingeschränkt und umfasst Polyolefinharze, Polyamidharze, Polycarbonatharze, Polyesterharze, Polyacetalharze, ABS-Harze, Phenoxyharze, Polymethylmethacrylatharze, Polyphenylsulfidharze, Polyetherimidharze und Polyetherketonharze. Von diesen Harzen sind wärmehärtende Harze wegen ihrer Vorteile bei der Erzielung einer besseren Bindung mit den Fasersträngen, die mit dem Faserschlichtemittel der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden, vorzuziehen, und Epoxidharze und Vinylesterharze sind besonders bevorzugt.

[0088] Ein Teil oder das gesamte Matrixharz kann modifiziert werden, um die Bindung zwischen dem Matrixharz und den Verstärkungsfasersträngen zu verbessern.

[0089] Das Herstellungsverfahren für den faserverstärkten Verbundwerkstoff ist nicht spezifisch eingeschränkt, und es können verschiedene bekannte Verfahren angewandt werden, darunter das Spritzgießen mit einer Mischung, die geschnittene Fasern oder Filamentpellets enthält, das Druckgießen mit UD-Folie (unidirektional) oder Gewebefolie und das Gießen mit gewickeltem Filament.

[0090] Die Menge der in einem faserverstärkten Verbundwerkstoff enthaltenen Faserstränge ist nicht spezifisch beschränkt und kann je nach der Variante der Fasern, der Form der Faserstränge und der Variante der Matrixharze beliebig gewählt werden. Die Menge der in einem faserverstärkten Verbundwerkstoff enthaltenen Faserstränge sollte vorzugsweise zwischen 5 und 70 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-% liegen.

Beispiel

[0091] Die vorliegende Erfindung wird insbesondere anhand der folgenden Beispiele erläutert, wobei die vorliegende Erfindung im Rahmen der Beispiele nicht eingeschränkt ist. Die in den folgenden Beispielen genannten Prozentsätze und Teile bedeuten jeweils „Gew.-% (Gewichtsprozent)“ und „Gewichtsteile“, sofern nicht anders angegeben. Die Eigenschaften wurden nach den unten beschriebenen Methoden gemessen.

Faserkohäsion

[0092] Ein Faserstrang, auf dem das Schlichtemittel aufgetragen ist, wurde mit einer Edelstahlscchere in ca. 5 mm kurze Fasern geschnitten. Der Kohäsionszustand (oder die Trennung) der geschnittenen Fasern wurde durch visuelle Inspektion bewertet.

A: Gute Kohäsion der geschnittenen Faser, die fast die gleiche Kohäsion wie vor dem Schneiden behält

B: Schlechte Kohäsion der geschnittenen Fasern, die sich weitgehend trennen oder reißen

Faserverstreichbarkeit vor der Lagerung

[0093] Die Verstreichbarkeit eines Kohlenstofffaserstrangs (ca. 50 cm lang), auf den ein Schlichtemittel aufgetragen wurde, wurde mit einem Handle-O-Meter gemessen (HANDLE-O-METERHOM-2, mit 5 mm Spaltbreite, hergestellt von Daiei Kagaku Seiki MFG. Co., Ltd.) gemessen. Die Messung wurde 10-mal durchgeführt, und es wurde festgestellt, dass eine Kohlefaserprobe, die einen niedrigeren Durchschnittswert aufwies, eine bessere Verstreichbarkeit aufwies.

Beurteilungskriterien

A: Durchschnittswert von 50 g oder weniger, der einen besonders weichen Griff und eine hervorragende Verstreichbarkeit des Kohlefaserstrangs zeigt

B: Durchschnittswert von über 50 g bis 60 g, der einen weichen Griff und eine gute Verstreichbarkeit des Kohlefaserstrangs zeigt

C: Durchschnittswert über 60 g, der einen harten Griff und eine schlechte Verstreichbarkeit des Kohlefaserstrangs zeigt

Faserverstreichbarkeit nach der Lagerung

[0094] Ein Kohlenstofffaserstrang (ca. 50 cm lang), auf dem das Schlichtemittel aufgetragen war, wurde 1 Monat lang in einem auf 50 °C eingestellten Inkubator (Industrieofen PV-110, hergestellt von Espec Corp.) gelagert. Anschließend wurde die Verstreichbarkeit des Faserstrangs gemessen und auf die gleiche Weise wie oben beschrieben bewertet. Das Schlichtemittel, das zu einer guten Verstreichbarkeit des geschichteten Faserstrangs führte, zeigt, dass das Schlichtemittel die zeitabhängige Aushärtung des geschichteten Faserstrangs minimieren konnte.

Herstellung der Probe der nichtflüchtigen Komponente eines Faserschlichtemittels

[0095] Die Probe der nichtflüchtigen Komponente wurde durch die Schritte des gleichmäßigen Auftragens von 2,0 g bis 3,0 g des Schlichtemittels auf Aluminiumblech und des Trocknens des Mittels unter Infrarotbestrahlung bei 110 °C hergestellt, bis die Gewichtsschwankungsbreite der flüchtigen Komponente für 150 Sekunden auf 0,15 % gesunken war.

Komplexe Viskosität und Verlustmodul

[0096] Die komplexe Viskosität und der Verlustmodul der wie oben beschriebenen Probe wurden mit einem Rheometer (HAAKE MARS 40, hergestellt von ThermoFisher Scientific) unter den folgenden Bedingungen gemessen.

Komplexe Viskosität: bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Dehnung von 0,005, Konditionierung der Proben-temperatur auf 25°C

Verlustmodul: bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Dehnung von 1, nach Konditionierung der Proben-temperatur auf 120°C für 1 min

[0097] Die im Beispiel verwendeten Komponenten sind wie folgt

Epoxidharz (A)

(A1-1): jER™ 807 (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation), Epoxidharz des Typs Bisphenol F (mit einem Epoxidäquivalent von 160 g/eq bis 175 g/eq)

(A1-2): Epotohto™ YD-128 (hergestellt von Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd), Epoxidharz des Typs Bisphenol A (mit einem Epoxidäquivalent von 184 g/eq bis 194 g/eq)

(A1-3): Epotohto™ YD-011 (hergestellt von Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd), Epoxidharz vom Typ Bisphenol A (mit einem Epoxidäquivalent von 440 g/Äq. bis 510 g/Äq.)

(A1-4): D.E.R.664U (hergestellt von Olin Corporation), Epoxidharz des Typs Bisphenol A (mit einem Epoxidäquivalent von 875 g/eq bis 955 g/eq)

(A1-5): jER™ 4005P (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation), Epoxidharz des Typs Bisphenol F (mit einem Epoxidäquivalent von 950 g/eq bis 1200 g/eq)

(A1-6): jER™ 4007P (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation), Epoxidharz des Typs Bisphenol F (mit einem Epoxidäquivalent von 2000 g/eq bis 2500 g/eq)

(A2): jER™ 157S70 (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation), Epoxidharz vom Typ Bisphenol A Novolak (mit einem Epoxidäquivalent von 200 g/Äq. bis 220 g/Äq.)

(A3): jER™ 872 (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation), halbfestes Epoxidharz vom Dimer-säuretyp (mit einem Epoxidäquivalent von 600 g/eq bis 700 g/eq)

Tensid (B)

(B-1): PLURONIC™ P-85 (hergestellt von ADEKA Corporation), EO-PO Polyether

(B-2): PLURONIC™ L-121 (hergestellt von ADEKA Corporation), EO-PO-Polyether

(B-3): PLURONIC™ P-103 (hergestellt von ADEKA Corporation), EO-PO-Polyether

(B-4): PLURONIC™ F-108 (hergestellt von ADEKA Corporation), EO-PO-Polyether

(B-5): EMULGEN™ A-500 (hergestellt von Kao Corporation), POE distyrenated phenyl ether

(B-6): POE hydrierter Rizinusöl-Ether (EO 50 mol)

PO-EO bedeutet Polyoxyethylen-Polyoxypropylen.

Andere Harze

(C-1): ungesättigter Polyester, der im Folgenden als (C-1) bezeichnet wird

(C-2): gesättigter Polyesterrein, im Folgenden als (C-2) bezeichnet

(C-3): ungesättigter Polyester, der im Folgenden als (C-3) bezeichnet wird

(C-4): gesättigter Polyesterrein, im Folgenden als (C-4) bezeichnet

(C-5): RIPOXY™ VR-60 (hergestellt von Resonac Corporation), Vinylesterharz

(D-1): eine Verbindung, die aus einem Bisphenol A und je 1 Mol Propylenoxid besteht, das an die beiden Enden des Bisphenol-A-Gerüsts gebunden ist

(D-2): 2-Ethylhexylstearat

Synthese von ungesättigtem Polyester (C-1)

[0098] In einem mit Stickstoffgas gespülten Reaktor wurden 88 Teile Maleinsäureanhydrid und 404 Teile EO (4)-Addukt von Bisphenol A eingefüllt und 5 Stunden lang bei 140 °C umgesetzt. Anschließend wurde das im Reaktionsprodukt enthaltene Wasser abdestilliert und ein ungesättigter Polyester (C-1) mit einer Säurezahl von 2,5 mg/KOH erhalten. Der ungesättigte Polyester hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3550.

Synthese von gesättigtem Polyesterharz (C-2)

[0099] In einen mit Stickstoffgas gespülten Reaktor wurden 890 Teile Dimethylisophthalat, 118 Teile 5-Natriumdimethylsulfoisophthalat, 530 Teile Diethylenglykol, 0,5 Teile Zinkacetat und 0,5 Teile Antimontrioxid eingefüllt und 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 140°C und 220°C umgesetzt. Anschließend wurde das im Reaktionsprodukt enthaltene Diethylenglykol bei einer Temperatur von 240°C bis 270°C abdestilliert und ein gesättigtes Polyesterharz (C-2) mit einer Säurezahl von 3,4 mg/KOH erhalten. Das gesättigte Polyesterharz hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 10300.

Synthese von ungesättigtem Polyesterharz (C-3)

[0100] In einem mit Stickstoffgas gespülten Reaktor wurden 690 Teile EO(4)-Addukt von Bisphenol A, 154 Teile Fumarsäure und 0,3 Teile Tetrabutoxytitanat vorgelegt und 8 Stunden lang bei 170 °C umgesetzt. Anschließend wurde das Wasser im Reaktionsprodukt abdestilliert und ein ungesättigter Polyester (C-3) mit

einer Säurezahl von 3,9 mg/KOH erhalten. Der ungesättigte Polyester hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 2120.

Synthese von gesättigtem Polyesterharz (C-4)

[0101] In einen mit Stickstoffgas gespülten Reaktor wurden 200 Teile Terephthalsäure, 490 Teile EO(4)-Addukt von Bisphenol A, 80 Teile Diethylenglykol, 370 Teile Polyethylenglykol (mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000), 0,5 Teile Zinkacetat und 0,5 Teile Antimontrioxid eingefüllt und 10 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 140°C und 180°C umgesetzt, um ein gesättigtes Polyesterharz (C-4) mit einer Säurezahl von 8,4 mg/KOH zu erhalten. Das gesättigte Polyesterharz hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3300.

[0102] Die wässrige Dispersion mit einer Konzentration von 40 Gew.-% der nichtflüchtigen Komponente jedes Schlichtemittels wurde hergestellt, indem die in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführten Komponenten außer Wasser in eine Emulgiervorrichtung gegeben und unter Rühren bei 60°C allmählich Wasser zugegeben wurde, um eine Phaseninversionsemulgierung durchzuführen. Die resultierende wässrige Dispersion eines Schlichtemittels wurde mit Wasser verdünnt, um eine Schlichteemulsion herzustellen, die 3 Gew.-% der nichtflüchtigen Komponente enthält. Ein ungeschlichteter Kohlenstofffaserstrang (8 µm durchschnittlicher Monofilamentdurchmesser, 24000 Filamente) wurde in die Schlichteemulsion getaucht, mit ihr imprägniert und 5 Minuten lang bei 120°C getrocknet, um zu einem geschlichteten Kohlenstofffaserstrang mit einer theoretischen Schlichteaufnahme von 1,0 % verarbeitet zu werden. Jedes der Schlichtemittel und jeder geschlichtete Faserstrang wurde getestet, um seine Eigenschaften nach den oben genannten Methoden zu bewerten. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt.

Tabelle 1

		Beispiel										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nichtflüchtige Komponenten (Gew.-%)	A1-1	40	40	40	40				35	35	35	
	A1-2					40	40	40				
	A1-3	40										
	A1-4		40			40			35			
	A1-5			40			40			35		
	A1-6				40			40			35	
	A2											
	A3											
	B-1								15	15	15	
	B-2											
	B-3								15	15	15	
	B-4											
	B-5	15	15	15	15	15	15	15				
	B-6											
C-2												
C-5												
D-1												
D-2		5	5	5	5	5	5	5				
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		80	80	80	80	80	80	80	70	70	70	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1), wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		40	40	80	80	0	40	40	35	70	70	
Komplexe Viskosität ($\times 10^2$)(Pa·s)		2,8	7,8	8	31	8,7	9,5	39	4,7	5,2	18	
Verlustmodul (Pa)		1,6	2,8	1,8	3,6	3	2,2	4,5	2,5	1,4	3	
Ergebnis	Faserkohäsion	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	18	22,2	26,3	36	24,7	28,9	39,1	18,8	21,9	28
		Vor der Lagerung	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		Nach der Lagerung	21,3	26	29,5	40,1	29,7	33,2	44,1	22,6	24,2	31,6
Nach der Lagerung		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

Tabelle 2

		Beispiel										
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Nichtflüchtige Komponenten (Gew.-%)	A1-1											
	A1-2	35	35	35								
	A1-3				35			35				
	A1-4	35				35			35			
	A1-5		35				35			35		
	A1-6			35								
	A2				35	35	35				40	
	A3							35	35	35	40	
	B-1	15	15	15				10	10	10		
	B-2				10	10	10					
	B-3	15	15	15								
	B-4										20	
	B-5				10	10	10	10	10	10		
	B-6				10	10	10	10	10	10		
C-2												
C-5												
D-1												
D-2												
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		70	70	70	70	70	70	70	70	70	80	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1), wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		0	35	35	0	0	35	0	0	35	0	
Komplexe Viskosität (×10 ²)(Pa·s)		5,3	5,9	21	17	54	58	6,1	30	33	55	
Verlustmodul (Pa)		2,8	2,2	3,2	4,6	8,3	6,8	2,9	10,8	7,9	8,4	
Ergebnis	Faserkohäsion	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	20,1	24,5	31,1	32,4	41,7	43	28,8	37,2	39,7	40,5
		Vor der Lagerung	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		Nach der Lagerung	24,7	28,6	35	38,2	50,2	49,8	34,6	45,3	47,6	52,6
		Nach der Lagerung	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B

Tabelle 3

		Beispiel										
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Nichtflüchtiger Komponenten (Gew.-%)	A1-1											
	A1-2											
	A1-3				70	60	60	60	50	50	10	
	A1-4	35				10			20		40	
	A1-5		35				10			20		
	A1-6			35				10				
	A2											
	A3											
	B-1											
	B-2				15	15	15	15	15	15		
	B-3				15	15	15	15	15	15		
	B-4	10	10	10							30	
	B-5											
	B-6	20	20	20								
C-2												
C-5												
D-1	35	35	35							20		
D-2												
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		35	35	35	70	70	70	70	70	70	50	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1), wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		0	35	35	0	0	10	10	0	20	0	
Komplexe Viskosität (×10 ²)(Pa·s)		11	12	32	42	59	63	98	82	84	24	
Verlustmodul (Pa)		3,2	2,5	4,3	5,4	9,7	7,6	10,2	11,4	9,4	5,1	
Ergebnis	Faserkohäsion	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	20,6	25	28,8	38,8	40,1	42,3	49,7	48,6	49	30,2
		Vor der Lagerung	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		Nach der Lagerung	24	26,5	31,2	46,7	49	50,2	58,9	57,2	56,5	40,1
		Nach der Lagerung	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A

Tabelle 4

		Beispiel										
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
Nichtflüchtiger Komponenten (Gew.-%)	A1-1				40	40		35				
	A1-2						40		35	20	20	
	A1-3	10	10									
	A1-4			45	15					45		
	A1-5	40				15	15	10	10		45	
	A1-6		40									
	A2											
	A3			25								
	B-1			10	15	15	15	15	15	15	15	
	B-2											
	B-3				15	15	15	15	15	15	15	
	B-4	30	30									
	B-5			10								
	B-6			10								
C-2				15	15	15	25	25				
C-5									5	5		
D-1	20	20										
D-2												
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		50	50	70	60	60	60	50	50	65	65	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1) wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		40	40	0	40	55	15	45	10	0	45	
Komplexe Viskosität ($\times 10^2$)(Pa·s)		24	84	64	17,2	18,8	20	27	28	27	29	
Verlustmodul (Pa)		3,8	9,7	14,2	4	3,9	4,1	5,8	5,4	6,4	6,1	
Ergebnis	Faserkohäsion		A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	33,4	46,3	49,3	26,7	29,9	31,2	38,8	40,3	34,6	36,2
		Vor der Lagerung	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		Nach der Lagerung	38,9	52,4	59,1	38,6	39,8	41,3	54	57,8	44	42,5
		Nach der Lagerung	A	B	B	A	A	A	B	B	A	A

Tabelle 5

		Vergleichsbeispiel							
		1	2	3	4	5	6	7	
Nichtflüchtige Komponenten (Gew.-%)	A1-2	35	35			20			
	A1-3	35	30	35		10	80		
	A1-4			35	70	50		40	
	A3							45	
	B-1	15	15					5	
	B-2			15	15				
	B-3	15	15	15	15				
	B-4					5			
	B-5						10	5	
	B-6					15	10	5	
	C-1								
	C-2		5						
	C-3								
	C-4								
	C-5								
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		70	65	70	70	80	80	85	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1), wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		0	0	0	0	0	0	0	
Komplexe Viskosität ($\times 10^2$)(Pa·s)		0,7	1,1	150	1400	490	1000	84	
Verlustmodul (Pa)		0,4	0,8	13,2	37,8	24,8	24,3	19,5	
Ergebnis	Faserkohäsion	B	B	A	A	A	A	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	-	-	58,4	108	84	57,6	54,3
		Vor der Lagerung	-	-	B	C	C	B	B
		Nach der Lagerung	-	-	70,4	140	114	86	87,6
		Nach der Lagerung	-	-	C	C	C	C	C

Tabelle 6

		Vergleichsbeispiel						
		8	9	10	11	12	13	
Nichtflüchtige Komponenten (Gew.-%)	A1-2	35	20	35				
	A1-3		15		20			
	A1-4				15			
	A3							
	B-1	15				100		
	B-2							
	B-3	15	30					
	B-4				30			
	B-5			30				
	B-6						30	
	C-1		35					
	C-2							
	C-3				35			
	C-4			35				
	C-5	35					70	
Menge des Epoxidharzes (Gew.-%)		35	60	35	35	0	0	
Menge der Verbindung der allgemeinen Formel (1), wobei jeder der Reste R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ ein Wasserstoffatom ist (Gew.-%)		0	0	0	0	0	0	
Komplexe Viskosität ($\times 10^2$)(Pa·s)		37	105	107	134	< 0,1	1500	
Verlustmodul (Pa)		27,6	10,8	4,2	13,7	< 0,1	44,4	
Ergebnis	Faserkohäsion	A	A	A	A	B	A	
	Verstreichbarkeit	Vor der Lagerung	48	54,4	47,3	52,9	-	180
		Vor der Lagerung	A	B	A	B	-	C
		Nach der Lagerung	89	98,4	100	89,4	-	310
		Nach der Lagerung	C	C	C	C	-	C

[0103] Wie in den Tabellen 1 bis 6 dargestellt, enthalten die Faserschlichtemittel der Beispiele 1 bis 40 das Epoxidharz (A) und das Tensid (B) und minimieren die zeitabhängige Aushärtung der geschichteten Faserstränge aufgrund ihrer nichtflüchtigen Bestandteile, die eine komplexe Viskosität im Bereich von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s, gemessen bei 25°C und einer Dehnung von 0.005 und einer Frequenz von 1 Hz, und einen Verlustmodul von 1 Pa bis 15 Pa, gemessen bei 120°C und einer Dehnung von 1 und einer Frequenz von 1 Hz.

[0104] Andererseits konnten die Schlichtemittel, die eine nichtflüchtige Komponente mit der komplexen Viskosität außerhalb des Bereichs von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s enthalten (Vergleichsbeispiele 3 und 9 bis 11), die Schlichtemittel, die eine nichtflüchtige Komponente mit dem Verlustmodul außerhalb des Bereichs von 1 Pa bis 15 Pa enthalten (Vergleichsbeispiele 2, 7 und 8), die Schlichtemittel, die eine nichtflüchtige Komponente enthalten, deren komplexe Viskosität und Verlustmodul beide außerhalb der Bereiche liegen (Vergleichsbeispiele 1 und 4 bis 6), und die Schlichtemittel, die das Epoxidharz (A) nicht enthalten (Vergleichsbeispiele 12 und 13), wegen unzureichender Kohäsion der geschichteten Faserstränge nicht als Schlichtemittel verwendet werden oder lösten das Problem der Minimierung der zeitabhängigen Härtung der geschichteten Faserstränge nicht.

[Industrielle Anwendbarkeit]

[0105] Faserverstärkte Verbundwerkstoffe, die durch die Verstärkung von Matrixharzen mit Verstärkungsfasern hergestellt werden, werden in der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrtindustrie, der Sport- und Freizeitartikelindustrie und in der allgemeinen Industrie eingesetzt. Die Verstärkungsfasern umfassen anorganische Fasern wie Kohlenstofffasern, Glasfasern und Keramikfasern sowie organische Fasern wie Aramidfasern, Polyamidfasern und Polyethylenfasern.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

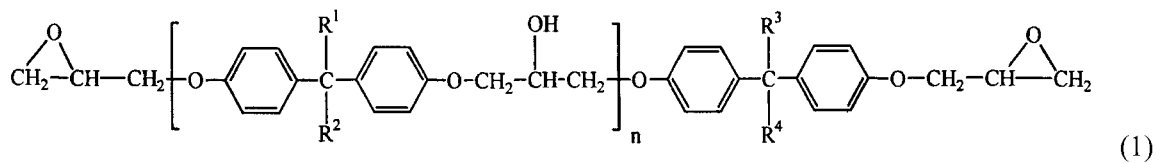
- JP-A-2015-190067 [0006]
- JP-A-2016-89276 [0006]

Patentansprüche

1. Faserschlichtemittel, das ein Epoxidharz (A) und ein Tensid (B) aufweist;
wobei die komplexe Viskosität der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels im Bereich von 1×10^2 Pa·s bis 1×10^4 Pa·s liegt, gemessen bei 25°C und einer Dehnung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz; und
wobei ein Verlustmodul der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels im Bereich von 1 Pa bis 15 Pa liegt, gemessen bei 120°C und einer Dehnung von 0,005 und einer Frequenz von 1 Hz.

2. Faserschlichtemittel nach Anspruch 1;
wobei das Epoxidharz (A) eine Verbindung (a1) enthält, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird:

[Chem. 1]



wobei R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen und n eine ganze Zahl von mindestens 0 ist.

3. Faserschlichtemittel nach Anspruch 2;
wobei die Menge des Epoxidharzes (A) in der nichtflüchtigen Komponente des Schlichtemittels mindestens 20 Gew.-% beträgt; und
wobei die Verbindung (a1) eine durch die allgemeine Formel (1) dargestellte Verbindung mit n gleich oder größer als 2 enthält.

4. Faserschlichtemittel nach Anspruch 2 oder 3; wobei die Verbindung (a1) eine durch die allgemeine Formel (1) dargestellte Verbindung enthält, bei der R¹, R², R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom sind.

5. Faserschlichtemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4; wobei die nichtflüchtige Komponente des Schlichtemittels Vinylesterharz, gesättigtes Polyesterharz, ungesättigtes Polyesterharz und Kolophoniumesterharz in einer Gesamtmenge von 20 Gew.-% oder weniger enthält.

6. Faserstrang, auf dem das Schlichtemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 aufgetragen ist.

7. Faserverstärkter Verbundwerkstoff, der ein Matrixharz und den Faserstrang nach Anspruch 6 enthält.

8. Faserverstärkter Verbundwerkstoff nach Anspruch 7, wobei das Matrixharz ein duroplastisches Harz ist.

Es folgen keine Zeichnungen