



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106432675 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610122672.9 *C08G 18/34*(2006.01)
(22)申请日 2016.03.04 *C09D 175/06*(2006.01)
(30)优先权数据 *C09D 175/08*(2006.01)
15157971.1 2015.03.06 EP *C09D 7/12*(2006.01)
C03C 25/32(2006.01)
(71)申请人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森
(72)发明人 H.G.格拉布洛维茨 T.菲尔勒
M.克雷特 P.詹森 I.吉普佩里奇
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 赵苏林 万雪松
(51)Int.Cl.
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

含有游离酸基团的水性聚氨酯脲分散体

(57)摘要

本发明公开了含有游离酸基团的水性聚氨酯脲分散体。本发明涉及水性聚氨酯脲分散体,其中所述聚氨酯脲具有特定构成组分,并且其特征在于其具有至少0.75重量%的-COOH基团含量,其中这些基团的0%至35%已经被中和,并且在于存在的异氰酸酯基团的5至50摩尔%已经与单官能组分反应。本发明进一步涉及这种分散体作为涂料组合物的用途、涉及具有固化涂层的纤维并涉及复合材料。

1. 水性聚氨酯脲分散体, 所述聚氨酯脲包含至少以下组分作为构成组分:

A) 至少一种具有 ≤ 2 的官能度的多异氰酸酯化合物,

B) 至少一种多元醇,

C) 不同于组分B)、D)和, 如果存在的话, 组分E) 且具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和至少一个-COOH基团的至少一种构成组分, 和

D) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的非离子型亲水化剂, 和

E) 任选至少一种对异氰酸酯基团呈反应性的单官能化合物, 其不同于C) 和D), 并且不具有任何不饱和基团或环氧基团,

其特征在于:

所述聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%至7.50重量%的-COOH基团含量, 并且这些-COOH基团的0%至35%已经被中和, 以及

5至50摩尔%的组分A) 的异氰酸酯基团已经与单官能组分反应, 所述单官能组分选自组分C)、D)、E) 和组分C)、D) 与E) 的任何所需混合物的总和之一, 条件是当组分C) 和组分D) 均非单官能时, 组分E) 必须作为构成组分存在。

2. 如权利要求1所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于组分A) 的异氰酸酯基团的20至48摩尔%已经与单官能组分反应, 所述单官能组分选自组分C)、D)、E) 和组分C)、D) 与E) 的任何所需混合物的总和之一, 条件是当组分C) 和组分D) 均非单官能时, 组分E) 必须作为构成组分存在。

3. 如权利要求1或2所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于所述-COOH基团的0%至10%已经被中和。

4. 如权利要求1至3任一项所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于所述聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.00重量%至5.00重量%的-COOH基团含量。

5. 如权利要求1至4任一项所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于组分C) 选自单羟基羧酸、二羟基羧酸、二羟基二羧酸、三羟基羧酸、单氨基羧酸、二氨基羧酸、三氨基羧酸及其任何所需混合物。

6. 如权利要求1至5任一项所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于组分D) 是含有单官能聚乙二醇的组分, 其中聚乙二醇的比例为至少50重量%, 并且其具有1200克/摩尔至3000克/摩尔的摩尔质量 M_n 。

7. 如权利要求1至6任一项所述的水性聚氨酯脲分散体, 其特征在于组分B) 是至少一种脂族聚酯多元醇。

8. 如权利要求1至7任一项所述的水性聚氨酯脲分散体用于制造涂料组合物的用途。

9. 如权利要求8所述的用途, 其中所述涂料组合物是玻璃纤维施胶剂。

10. 包含至少一种如权利要求1至7任一项所述的水性聚氨酯脲分散体和至少一种助剂和/或添加剂的水性涂料组合物。

11. 在其表面的至少一部分上具有固化的如权利要求10所述的涂料组合物的纤维。

12. 制造如权利要求11所述的纤维的方法, 其包括以下步骤:

(i) 提供至少一种纤维;

(ii) 将如权利要求10所述的水性涂料组合物施加到来自(i)的至少一种纤维的至少一部分表面上, 获得至少部分涂覆的纤维, 和

(iii)固化来自(ii)的所述至少部分涂覆的纤维的涂层。

13. 包含至少一种如权利要求11所述的纤维和基质材料的复合材料。

14. 如权利要求13所述的复合材料,其特征在于所述至少一种纤维选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、合成纤维和这些纤维的任何所需混合物。

15. 如权利要求13或14所述的复合材料,其特征在于所述基质材料选自聚环氧化物、不饱和聚酯、聚乙烯酯、聚氨酯和这些聚合物的任何所需混合物。

含有游离酸基团的水性聚氨酯脲分散体

技术领域

[0001]

本发明涉及具有特定构成组分的水性聚氨酯脲分散体、涉及其制造方法、涉及其作为纤维上的涂料组合物的用途、并涉及经涂覆的纤维在复合材料中的用途。

背景技术

[0002]

基于聚氨酯脲的涂料组合物因其优异的性质,例如高耐擦伤性和冷挠曲性而起到重要作用。由于提高的环境和其它法律要求,无溶剂水性聚氨酯脲是特别重要的。基于聚氨酯脲分散体的涂料用于不同应用,例如织物涂料、塑料和汽车的涂装、以及用于电子行业。

[0003] 聚氨酯脲分散体用于制造玻璃纤维施胶剂的用途也是已知的,例如由DE 199 14 885 A1或EP 2 209 828 A1已知的那样。此类施胶剂基本上用于防止玻璃纤维制造过程中玻璃纤维之间的磨损。此外,涂覆施胶剂的玻璃纤维还具有改善的强度和改善的流动能力。由此,需要涉及与玻璃纤维的良好粘附力和相互作用的以分散体形式存在的聚氨酯脲。

[0004] 如果此类玻璃纤维用于增强塑料(纤维增强复合材料),则施胶剂还必须另外保证与塑料(基质塑料)的良好相容性,以便充当玻璃纤维与基质材料之间的中介层。对基质材料和玻璃纤维的良好附着力导致了在基质材料的增强方面良好的机械性质(例如提高了横向拉伸强度或压缩剪切强度)。

[0005] 许多此类基质材料基于环氧树脂。因此,更特别地,还存在基于水性环氧树脂的已知施胶剂构成(size formation),因为假定这些可以确保施胶剂与基质材料之间良好的相容性(参见例如EP 0 293 647 A或EP 0 741 979 A)。但是,出于健康原因,环氧树脂涂覆纤维的用途不可能用于所有应用,并且由于环氧基团的高反应性,涂覆有环氧树脂的纤维有可能储存不稳定。因此,存在对于替代施胶剂制剂的极大兴趣(fundamental interest)。

[0006] DE 199 14 885 A1描述了具有二甲基吡唑封闭型异氰酸酯基团并可以用作玻璃纤维施胶剂的聚氨酯脲分散体。封闭型水性聚氨酯脲分散体的缺点在于以下事实:在纤维的典型强制干燥过程中发生部分解封,并且封闭剂在消除后通常为游离形式,这会导致纤维性质的劣化(例如脱色)。

[0007] EP 2 209 828 A1公开了基于具有特定构成组分的水性聚氨酯脲分散体的施胶组合物。但是,在根本上期望优化增强性质。

发明内容

[0008] 从该现有技术出发,通过本发明所解决的问题在于提供一种水性聚氨酯脲分散体,其补救至少一种和优选所有现有技术的上述缺点。更特别地,通过本发明解决的问题在于提供一种水性聚氨酯脲分散体,其作为施胶制剂提供纤维与基质材料的良好相容性,优选更好的相容性。这应当尤其提供一种施胶制剂,由此获得具有良好的、优选更好的机械性质,例如良好的横向拉伸强度的复合材料。更特别地,这不应改变纤维的固有特性,例如它

们的颜色。

[0009] 通过提供如下文中详细描述的本发明的水性聚氨酯脲分散体、其用途、本发明的纤维及其制造方法、以及本发明的复合材料来解决这些问题。

具体实施方式

[0010]

分散体

本发明提供一种水性聚氨酯脲分散体,该聚氨酯脲包含至少以下组分作为构成组分:

A) 至少一种具有 ≤ 2 的官能度的多异氰酸酯化合物,

B) 至少一种多元醇,

C) 不同于组分B)、D)和(如果存在的话)组分E)且具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和至少一个-COOH基团的至少一种构成组分,和

D) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的非离子型亲水化剂,和

E) 任选至少一种对异氰酸酯基团呈反应性的单官能化合物,其不同于C)和D),并且不具有任何不饱和基团或环氧基团,

其特征在于:

该聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%至7.50重量%的-COOH基团含量,并且这些-COOH基团的0%至35%已经被中和,以及

在于5至50摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与单官能组分反应,所述单官能组分选自组分C)、D)、E)和组分C)、D)与E)的任何所需混合物的总和之一,条件是当组分C)和组分D)均非单官能时,组分E)必须作为构成组分存在。

[0011] 在本发明的上下文中,术语“聚氨酯脲”排它地使用。本领域技术人员已知当所述构成组分的至少一种为胺时,聚氨酯具有附加的脲基团。根据本发明,取决于所用的构成组分,该术语由此包括聚氨酯和聚氨酯脲。

[0012] 优选地,提及“包含”、“含有”等等是指“基本由……组成”和最优选“由……组成”。

[0013] 根据本发明,水性聚氨酯脲分散体包含具有至少一种的组分A)、B)、C)、D)和任选E)作为构成组分的聚氨酯脲。在这方面,组分A)至E)彼此各不相同。如果组分C)和D)均不是对异氰酸酯基团呈反应性的单官能化合物,那么组分E)必须作为构成组分存在。这意味着,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲总是包含至少一种单官能化合物作为构成组分,以便获得5至50摩尔%的按照本发明定义的链终止水平。在这方面,“单官能”指的是该组分仅具有一个对异氰酸酯基团呈反应性的官能团。造成链终止水平的这种单官能组分还可以选自组分C)与D)、C)与E)、D)与E)和C)、D)与E)的组。在这方面,仅为简化起见,在下文中单独提及“单官能组分”,但上述配置各自被包含在内。

[0014] 本发明的分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%至7.50重量%的-COOH基团含量。优选地,该聚氨酯脲具有相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量的1.00重量%至5.00重量%、更优选1.25重量%至3.00重量%的-COOH基团含量。

[0015] 测定该聚氨酯脲中-COOH基团的含量对本领域技术人员是已知的。优选地,本领域技术人员将选择构成组分C)以获得聚氨酯脲中组分C)的定量转化(所用组分C)中-COOH基团的理论重量百分比,取决于所用组分C)的量,对应于聚氨酯脲中-COOH基团的所得重量百

分比)。本领域技术人员同样也能够随后确定聚氨酯脲中-COOH基团的重量百分比。这优选可以以本领域技术人员已知的方式经由滴定或通过¹H NMR测量来实现。

[0016] 根据本发明,这些-COOH基团的0%至35%已经被中和。由此,本发明涉及包含基本不具有离子修饰的聚氨酯脲的聚氨酯脲分散体。在本发明的上下文中,这理解为是指按照本发明使用的聚氨酯脲基本不含有中和的羧基基团,最多0%至35%、更优选0%至10%和最优选0%至2%的酸基团已经被中和。由此,该聚氨酯脲优选是非离子的,意味着其不包含任何含有离子基团的构成组分。此类离子基团除了提到的羧基基团外还尤其可以是磺酸根、羧酸根、磷酸根和膦酸根基团。

[0017] 已经发现,可以由本发明的聚氨酯脲分散体制造稳定的施胶制剂。这些通常含有阳离子型添加剂,因此有利的是将-COOH基团中和至最小程度。同时已发现,通过按照本发明限定的中和水平,可获得特别稳定的复合材料。

[0018] 0%至35%、优选0%至25%、更优选0%至10%、甚至更优选0%至5%、尤其优选0%至2.5%和最优选0%的聚氨酯脲的-COOH基团已经被中和。中和水平定义为-COOH基团与已经用碱中和的-COOH基团的比率。由此,本发明的聚氨酯脲具有游离酸基团。因此,本发明的聚氨酯分散体具有在25°C下小于7、更优选小于6和尤其优选3至5.8的pH。

[0019] 根据本发明,5至50摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与单官能组分反应,所述单官能组分选自组分C)、D)、E)和组分C)、E)和E)的任何所需混合物的总和之一,条件是当组分C)和组分D)均不是单官能时,组分E)必须作为构成组分存在。由此,组分A)中所用的5至50摩尔%的异氰酸酯基团通过链终止剂,即仅具有一个对异氰酸酯基团呈反应性的官能的化合物来终止。

[0020] 所规定的链终止水平描述了在给定反应条件下以单官能方式针对异氰酸酯基团反应并选自如上所述的组分C)、D)、E)和这些组分的任何所需混合物的所有化合物与组分A)的异氰酸酯基团的摩尔百分比。

[0021] 优选20至48摩尔%、更优选22至45摩尔%和甚至更优选25至40摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与特定单官能组分反应。已发现,在该限定范围内的本发明的聚氨酯脲中通过单官能化合物终止的链的比例的效果在于该聚氨酯脲的摩尔质量保持较低,使得聚氨酯脲分散体的粘度最适于在涂料体系中使用。更特别地,已发现,通过该链终止水平,所得聚氨酯脲的摩尔质量和由此获得的溶解度与熔体粘度最适合用于或用作施胶制剂,尤其是用于玻璃纤维施胶剂。

[0022] 在本发明的优选实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%-7.50重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且20至48摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0023] 在本发明的进一步优选实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%-7.50重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且22至45摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0024] 在本发明的进一步优选实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有0.75重量%-7.50重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且25至40摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0025] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.00重量%-5.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且20至48摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0026] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.00重量%-5.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且22至45摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0027] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.00重量%-5.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且25至40摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0028] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.25重量%-3.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且20至48摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0029] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.25重量%-3.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且22至45摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0030] 在本发明的同样优选的实施方案中,本发明的聚氨酯脲分散体中的聚氨酯脲相对于干燥状态的聚氨酯脲的总重量具有1.25重量%-3.00重量%的-COOH基团含量,其中该聚氨酯脲的-COOH基团的0%至10%已经被中和,并且25至40摩尔%的组分A)的异氰酸酯基团已经与至少一种所定义的单官能组分反应。在该实施方案中,进一步优选的是0%至2%、更优选0%的-COOH基团已经被中和。

[0031] 已经发现-COOH基团的含量、其中和水平以及链终止水平的特定组合提供了首先具有良好的相容性的聚氨酯脲分散体,例如由于它们的熔体粘度和在要处理的基质材料中的溶解性,以及作为或用于施胶制剂的适宜性。其次,性质的这种特定组合也导致施胶剂与纤维,尤其是玻璃纤维并同时还与基质材料的良好相容性。因此,按照本发明可以获得具有

优异的机械性质的复合材料。更优选地, -COOH基团含量、其中和水平和链终止水平的上述特定组合可以提供相对于聚氨酯脲的独立构成组分, 尤其就横向拉伸强度而言具有超加性机械性质的复合材料(协同作用)。这意味着该复合材料的所得横向拉伸强度总体上优于在-COOH基团的含量、中和水平和链终止水平的独立特征的基础上所预期的强度。

[0032] 合适的组分A)的多异氰酸酯是本领域技术人员本身已知的具有 ≤ 2 的官能度的芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯。合适的多异氰酸酯是例如1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、同分异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或其具有任何所需异构体含量的混合物、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-和/或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、1,3-和1,4-双(2-异氰酸根合丙-2-基)苯(TMxDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)、(S)-烷基-2,6-二异氰酸根合己酸酯或(L)-烷基-2,6-二异氰酸根合己酸酯。

[0033] 优选地, 组分A)包括排它地具有脂族和/或脂环族键合的异氰酸酯基团并具有1至2、优选2的平均官能度的前述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。

[0034] 特别优选的是异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)及其混合物。

[0035] 可用作组分B)的多元醇优选具有400克/摩尔至8000克/摩尔、优选400克/摩尔至6000克/摩尔和更优选400克/摩尔至3000克/摩尔的数均分子量 M_n 。其羟值优选为22至400毫克KOH/克、优选30至300毫克KOH/克和更优选40至250毫克KOH/克。它们优选具有1.5至6、优选1.8至3和更优选1.9至2.1的OH官能度。除非另行说明, 指定的分子量通过针对普适标定的凝胶渗透色谱法测得。

[0036] 本发明上下文中的多元醇是聚氨酯涂料技术中已知的有机多羟基化合物, 例如单独或以混合物形式的标准聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇和聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚酯多元醇、聚氨酯聚醚多元醇、聚氨酯聚碳酸酯多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、苯酚/甲醛树脂。优选聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇, 特别优选聚酯多元醇。按照本发明更优选地, 组分B)的特征在于其为至少一种脂族聚酯多元醇。已经发现在这种情况下, 该聚氨酯脲分散体特别适宜用在施胶制剂中或用作施胶制剂, 因为其既能实现与纤维尤其是玻璃纤维的良好相容性, 又能实现与基质材料的良好相容性。

[0037] 聚醚多元醇包括例如氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇的加聚产物, 以及其混合的加成和接枝产物, 以及通过多元醇或其混合物的缩合获得的聚醚多元醇和通过多元醇、胺和氨基醇的烷氧基化获得的那些。

[0038] 合适的羟基官能的聚醚B)优选具有1.8至6.0、优选2.0至4.0的OH官能度, 50至700和优选100至600毫克KOH/克固体的OH值, 以及106至4000克/摩尔、优选200至3500克/摩尔的分子量 M_n , 例如羟基官能起始分子如乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇或这些的混合物以及其它羟基官能化合物与环氧丙烷或环氧丁烷的烷氧基化产物。优选的聚醚组分B)是分子量为300至4000克/摩尔的聚环氧丙烷多元醇。在这方面, 具有特别低的分子量(提供相应高的OH含量)的聚醚多元醇可以是水溶性的。但是, 特别优选的是不溶于水的聚环氧丙烷多元醇和聚四氢呋喃多元醇及其混合物。

[0039] 具有良好适宜性的聚酯多元醇的实例是二醇以及任选的三醇和四醇与二羧酸以

及任选的三羧酸和四羧酸或羟基羧酸或内酯的本身已知的缩聚物。替代游离多羧酸,也可以使用相应的多羧酸酐或相应的低级醇的多羧酸酯来制备聚酯。合适的二醇的实例是乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇,以及1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和异构体、新戊二醇,优选后三种化合物。用于任选附加用途的多元醇的实例包括三羟甲基丙烷、甘油、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

[0040] 可用的二羧酸包括例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸和琥珀酸。如果这些酸的酸酐存在的话,它们同样可用。对于本发明而言,所述酸酐因此也被表述“酸”所涵盖。还可以使用单羧酸如苯甲酸和己酸(hexanecarboxylic acid),条件是多元醇的平均官能度 ≥ 2 。优选饱和的脂族或芳族酸是,如己二酸或间苯二甲酸。以较少量用于任选附加用途的多羧酸的一个实例是偏苯三酸。

[0041] 此外,合适的聚酯多元醇还有可以通过可再生原材料的聚合获得的那些。举例来说可以参考使用琥珀酸,其通过如例如DE 10 2008 051727 A1或DE 10 2007 019184 A1中所述的发酵法获得。

[0042] 可以在具有末端羟基的聚酯多元醇的生产中用作共反应物的羟基羧酸的实例包括羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等等。可用的内酯包括己内酯、丁内酯和同系物。

[0043] 优选的是基于丁二醇和/或新戊二醇和/或己二醇和/或乙二醇和/或二乙二醇与己二酸和/或邻苯二甲酸和/或间苯二甲酸的聚酯多元醇B)。特别优选的是基于丁二醇和/或新戊二醇和/或己二醇与己二酸和/或间苯二甲酸的聚酯多元醇B)。

[0044] 可用的聚碳酸酯多元醇可以通过碳酸衍生物,例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与二醇的反应来获得。这种类型的可用二醇包括例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A、四溴双酚A,但也包括内酯改性的二醇。优选地,该二醇组分含有40重量%至100重量%的己烷-1,6-二醇和/或己二醇衍生物,优选不仅具有末端OH基团还具有醚或酯基团的那些,例如通过1摩尔的己二醇与至少1摩尔、优选1至2摩尔的 ϵ -己内酯的反应所获得的产物,或者通过己二醇与其自身进行醚化反应以产生二己二醇或三己二醇。还可以使用聚醚聚碳酸酯多元醇。

[0045] 优选的是基于碳酸二甲酯与己二醇和/或丁二醇和/或己内酯的聚碳酸酯多元醇B)。非常特别优选的是基于碳酸二甲酯与己二醇和/或己内酯的聚碳酸酯多元醇B)。

[0046] 组分C)是不同于组分B)、D)和(如果存在的话)组分E)的构成组分,并且其具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和至少一个-COOH基团。优选地,组分C)选自单羟基羧酸、二羟基羧酸、三羟基羧酸、二羟基二羧酸、单氨基羧酸、二氨基羧酸、三氨基羧酸及其任何所需混合物。

[0047] 最优选地,组分C)是选自以下的一种或多种化合物:二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基乙酸、二羟甲基琥珀酸、羟基特戊酸、羟基乙酸、羟基丙酸、6-氨基己酸、丙氨酸、

N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、氨基十一烷酸、8-氨基辛酸、5-氨基戊酸、4-氨基丁酸、氨基苯甲酸、4-氨基甲基环己烷甲酸、2-氨基己酸、4-氨基环己烷甲酸、12-氨基十二烷酸和9-氨基壬烷甲酸。

[0048] 组分D)是至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的非离子型亲水化剂。在这方面,术语“非离子型”优选具有上文已经给出的含义。该组分有利于聚氨酯脲在水中的分散性。优选地,组分D)是含有单官能聚乙二醇的组分,其中聚乙二醇的比例为至少50重量%,并且其具有1200克/摩尔至3000克/摩尔的摩尔质量 M_n 。如上文已经描述的那样,在其中组分D)是单官能化合物的情况下,其与异氰酸酯基团的反应算作链终止的一部分。

[0049] 符合组分D)的定义的合适的非离子亲水化单官能化合物是例如仅含有一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有50重量%至100重量%、优选 70重量%至100重量%和更优选80重量%至100重量%的比例的衍生自环氧乙烷的单元,如可以以本身已知的方式通过使针对B)提及的起始分子烷氧基化获得。适于烷氧基化反应的环氧烷尤其是环氧乙烷和环氧丙烷,其可以以任何次序或以混合物的形式用于烷氧基化反应。

[0050] 这些单元的摩尔质量 M_n 为300克/摩尔至6000克/摩尔、优选 1500克/摩尔至3000克/摩尔、和更优选2000克/摩尔至3000克/摩尔。

[0051] 合适的非离子亲水化单官能化合物是例如单官能烷氧基聚乙二醇,例如甲氧基聚乙二醇(MPEG Carbowax[®] 2000或甲氧基PEG-40,摩尔质量范围1800至2200,The Dow Chemical Company)、单官能聚醚单烷基醚,例如由丁醇与环氧乙烷和环氧丙烷形成的LB 25,具有2250克/摩尔的平均摩尔质量 M_n ,来自Bayer Material Science,以及具有两个针对NCO基团的反应性基团的那些化合物(例如Ymer 120 N,Perstorp)、单官能聚醚胺(Jeffamine[®] M 1000,P0/E0摩尔比3/19和M 2070,P0/E0摩尔比10/31,Huntsman Corp.)。

[0052] 作为D),优选使用MPEG Carbowax[®] 2000、LB 25或Jeffamine[®] M 2070。特别优选MPEG Carbowax[®] 2000或LB 25。

[0053] 任选组分E)是至少一种对异氰酸酯基团呈反应性的单官能化合物,其不同于C)和D),并且不具有任何不饱和基团或环氧基团。在一个优选实施方案中,组分E)是聚氨酯脲的强制性存在的构成组分。优选地,关于组分E)的术语“单官能”理解为是指在给定反应条件下仅具有一个对异氰酸酯基团具有反应性的官能的组分。

[0054] 优选地,组分E)选自单胺,尤其是仲单胺,以及一元醇。实例包括乙醇、正丁醇、乙二醇单丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基氨基丙胺、二乙基(甲基)氨基丙胺、吗啉、哌啶及其合适的取代衍生物、由二伯胺和单羧酸形成的氨基酰胺(amide amine)、二伯胺的单酮亚胺,伯/叔胺如N,N-二甲基氨基丙胺。此外,还可以使用除氨基基团(伯氨基或仲氨基)外还具有OH基团,但所述OH基团在给定反应条件下不与异氰酸酯基团反应的化合物。这些的实例是仲胺如二乙醇胺、乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇。

[0055] 优选地,该化合物是乙二醇单丁基醚和/或二乙醇胺。

[0056] 当组分E)具有伯或仲氨基基团时,组分E)优选以本领域技术人员已知的方式与通过至少组分A)、B)、C)和D)的反应获得的NCO-官能预聚物反应。当组分E)仅含有OH基团时,

该反应优选直接用NCO-官能预聚物制备中的多异氰酸酯A)来实现。

[0057] 除上述组分A)至D)和任选E)之外,本发明的聚氨酯脲的分散体还可以包含在聚氨酯化学中标准的其它构成组分。

[0058] 特别优选的是额外使用双官能NCO-反应性化合物用于扩链。这优选是至少一种多胺。用于扩链的多胺优选是二胺或多胺,以及二酰肼,例如乙二胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基己二胺的异构体混合物、2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、1,3-和1,4-苯二甲胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和4,4-二氨基二环己基甲烷、二甲基乙二胺、肼、碳酰肼或己二酸二酰肼。优选碳酰肼和/或肼和/或异佛尔酮二胺(IPDA)和/或乙二胺。特别优选的是碳酰肼和/或异佛尔酮二胺和/或乙二胺。非常特别优选的是碳酰肼和IPDA的混合物。

[0059] 本发明的聚氨酯脲分散体的制备可以使用由现有技术已知的所有方法来完成,例如预聚物混合法、丙酮法或熔体分散法。优选地,该聚氨酯脲分散体通过丙酮法制得。

[0060] 对于通过丙酮法来制造聚氨酯脲分散体,通常而言,完全或部分地预先装入成分B)、C)、D)和任选E)(其不必具有任何伯或仲氨基基团)以及用于制备异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物的多异氰酸酯组分A),并任选用可与水混溶但是对异氰酸酯基团呈惰性的溶剂稀释它们,并且将它们加热到范围为50至120℃的温度。该异氰酸酯加成反应可以使用聚氨酯化学中已知的催化剂来加速。优选的是有机金属化合物,例如二月桂酸二丁基锡。

[0061] 合适的溶剂是惯用的酮官能的脂族溶剂,例如丙酮、丁酮,其不仅可以在制备开始时添加,而且还可以任选在随后的阶段中分份添加。优选的是丙酮和丁酮。

[0062] 接下来,计量加入在反应开始时还没有添加的任何成分A)-E)。

[0063] 在聚氨酯预聚物的制备中,异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的摩尔比为1.0至3.5,优选1.1至3.0,更优选1.1至2.5。

[0064] 组分A)、B)、C)、D)和任选E)部分或完全转化为预聚物,但优选完全转化。以此方式,在本体(substance)或在溶液中获得含有游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。

[0065] 此后,在进一步的方法步骤中,如果还未发生溶解或者仅部分溶解的话,则所获得的预聚物借助于脂族酮如丙酮或丁酮来溶解。

[0066] 随后,任选的组分E)和/或任何可能的NH₂-和/或NH-官能的组分,优选上述用于扩链的多胺,与仍残留的异氰酸酯基团反应。该扩链/封端可以在分散前、在分散过程中在溶剂中进行,或在分散后在水中进行。优选在水中分散前在溶剂中进行扩链。当水或有机溶剂额外用作稀释剂时,该浓度优选为30重量%至80重量%。

[0067] 为了制造聚氨酯脲分散体,溶解的聚氨酯脲聚合物,任选在强剪切(例如剧烈搅拌)下引入到分散水中,或相反地将分散水拌入预聚物溶液中。优选将水添加到溶解的预聚物中。

[0068] 通常将仍存在于分散体中的溶剂在分散步骤后接着通过蒸馏去除。甚至也可以在分散过程中就进行去除。

[0069] 在进一步的实施方案中,当任选组分E)不具有任何伯或仲氨基基团,但以其它方式满足链终止水平和酸含量及中和水平的所有上述特征时,还可以以不含脲基团的形式制造本发明的分散体。在这种情况下,NCO/OH摩尔比 ≤ 1 ,并且不存在扩链步骤。

[0070] 本发明的聚氨酯脲分散体的固含量优选为20重量%至70重量%,优选25重量%至65

重量%和更优选30重量%至60重量%。

[0071] 根据本发明,该分散体是水性的。这优选意味着其基本上不再含有任何有机溶剂。有机溶剂的剩余含量优选低于聚氨酯脲分散体总重量的5重量%,更优选低于3重量%和最优选低于1重量%。

[0072] 优选地,本发明的分散体中的聚氨酯脲包含5重量%至40重量%和更优选10重量%至30重量%的组分A),30重量%至85重量%和更优选40重量%至80重量%的组分B),1重量%至12重量%和更优选2重量%至10重量%的组分C),5重量%至25重量%和更优选8重量%至20重量%的组分D),以及如果存在的话,1重量%至15重量%和更优选4重量%至12重量%的组分E),其中构成组分A)至D)和任选E)的总和往往总计达100重量%(这不意味着聚氨酯脲不能包含其它附加构成组分;所述重量百分比仅限定A)至D)和任选E)彼此的重量百分比的比率)。

[0073] 本发明的聚氨酯脲分散体优选具有在23℃下10至750,更优选20至500和最优选30至450 mPas的粘度。该粘度优选通过Haake粘度计在45 s⁻¹的剪切速率下测定。

[0074] 本发明的聚氨酯脲分散体优选具有50至700 nm,更优选60至600 nm和最优选70至500 nm的中值粒度。该中值粒度(MTG)优选通过静态光散射(Malvern Instruments,型号:Zetasizer 1000)来测定。这使用水作为溶剂来实施,并且测量在25℃下进行。各种情况下的中值粒度是Z平均的D₅₀。

[0075] 用途

在进一步的方面中,本发明涉及所有配置和实施方案中的本发明的水性聚氨酯脲分散体用于制造涂料组合物的用途。该涂料组合物特别优选为玻璃纤维施胶剂。

[0076] 涂料组合物

在本发明的进一步方面中,提供水性涂料组合物,其含有至少一种所有配置和实施方案中的本发明的水性聚氨酯脲分散体,以及至少一种助剂和/或添加剂。

[0077] 本发明的涂料组合物还可以含有本发明的聚氨酯脲分散体的混合物。

[0078] 适用于配制纤维施胶剂的助剂或添加剂是本领域技术人员已知的。这些例如是抗氧化剂、UV稳定剂、流平剂、杀生物剂、抗静电剂、润滑剂或粘附促进剂(adhesion promoter)。

[0079] 所用粘附促进剂可以是已知的硅烷粘附促进剂,如3-氨基丙基三甲氧基-或-三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或这些化合物的混合物。

[0080] 该粘附促进剂优选以基于涂料组合物总重量的0.01重量%至1.50重量%,更优选0.05重量%至1.00重量%和最优选0.1重量%至0.75重量%的量使用。

[0081] 此外,本发明的涂料组合物可以含有一种或多种非离子型和/或离子型润滑剂,如脂肪醇或脂肪胺的聚乙二醇醚、聚亚烷基二醇醚和具有12至18个碳原子的脂肪酸的甘油酯、聚亚烷基二醇、聚亚烷基二醇和/或亚烷基胺(alkylenamine)的具有12至18个碳原子的高级脂肪酸酰胺、季氮化合物例如乙氧基化咪唑啉鎓盐、矿物油或蜡。这些润滑剂降低了纤维之间的丝间磨损(interfilament abrasion)。

[0082] 该润滑剂优选以基于涂料组合物总重量的0.01重量%至1.50重量%,更优选0.05重量%至1.00重量%和最优选0.1重量%至0.75重量%的量使用。

[0083] 本发明的涂料组合物还可以含有一种或多种抗静电剂。实例包括氯化锂、氯化铵、Cr (III) 盐、有机钛化合物、烷基芳基硫酸盐或磺酸盐、芳基聚醚二醇磺酸盐或季氮化合物。

[0084] 本发明的纤维施胶剂除本发明的分散体外还可以含有附加的、不同的水性成膜剂,例如环氧树脂乳液、聚丙烯酸酯分散体、乙酸乙烯酯分散体、聚酯乳液、聚丙烯分散体、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和高分子量聚氨酯脲分散体。

[0085] 本发明同样提供了包含本发明的聚氨酯聚脲分散体和选自水分散性或水溶性封闭型多异氰酸酯的交联剂的水性涂料组合物。

[0086] 所用的交联剂是封闭型多异氰酸酯,其任选以水分散性或水溶性形式,或以水分散体或溶液形式使用。该封闭型多异氰酸酯具有2.0至5.0、优选2.3至4.5的(平均)NCO官能度,5.0重量%至27.0重量%、优选14.0重量%至24.0重量%的异氰酸酯基团(非封闭型和封闭型)含量,以及小于1重量%、优选小于0.5重量%的单体二异氰酸酯含量。水分散性或水溶性封闭型多异氰酸酯的多异氰酸酯的异氰酸酯基团为封闭形式的程度为至少50%、优选程度为至少60%和更优选程度为至少70%。水分散性封闭型多异氰酸酯II)可以通过已知的现有技术方法来制备(例如在DE-A 2 456 469中,第7-8栏,实施例1-5,和DE-A 2 853 937,第21-26页,实施例1-9)。

[0087] 本发明的涂料组合物优选相对于涂料组合物总重量具有1重量%至10重量%、优选2重量%至8重量%和更优选3重量%至5重量%的非水性成分总量。

[0088] 本发明的涂料组合物可以通过本身已知的方法来制造。优选地,合适的混合容器初始装有水,并在搅拌的同时加入粘合剂、硬化剂和随后的润滑剂与任何其它助剂。此后,将pH调节至5-7,并加入粘附促进剂的水解产物。在进一步搅拌15分钟后,该涂料组合物备用并可以任选在调节pH后施涂。

[0089] 该涂料组合物,优选用作施胶组合物,可以经由任何所需方法施加到合适的基材上并固化,例如通过喷涂机或辊涂机。

[0090] 合适的基材是例如塑料、金属和玻璃。

[0091] 纤维

在本发明的另一方面中,提供了至少在其表面的一部分上具有所有配置和实施方案中的固化的本发明的涂料组合物的纤维。在此优选的是纤维的整个表面涂覆有固化的本发明的涂料组合物。

[0092] 该纤维优选选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、合成纤维和这些纤维的任何所需混合物。特别优选的是玻璃纤维。适用于施胶玻璃纤维的玻璃类型是已知用于玻璃纤维制造的那些,如按照DIN 1259-1的E、A、C和S玻璃以及本身可以从玻璃制造商获知的其它产品。在提及用于制造连续玻璃纤维的玻璃类型中,E玻璃纤维对于塑料的增强而言意义最为重大,因为它们不含碱、具有高拉伸强度和高弹性模量。

[0093] 在本发明的另一方面中,提供了制造本发明的纤维的方法,其包括以下步骤:

(i) 提供至少一种纤维;

(ii) 将所有配置和实施方案中的本发明的水性涂料组合物施加到来自(i)的至少一种纤维的至少一部分表面上,获得至少部分涂覆的纤维,和

(iii) 固化来自(ii)的所述至少部分涂覆的纤维的涂层。

[0094] 玻璃纤维的制造方法、施胶以及再处理的方法是已知的,并描述在例如K. L.

Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983中。

[0095] 步骤(iii)的固化优选理解为是指干燥步骤。本发明的涂料组合物的固化优选通过将经涂覆的纤维加热到范围为50至180℃、更优选70至160℃和非常特别为80至150℃的温度来实现。

[0096] 已经向其施加本发明的涂料组合物的纤维(单丝)可以结合以形成多根纤维的丝束(复丝)。该丝束可以卷绕在卷绕模板(winding form)上,所述模板安置在旋转的夹头(collet chuck)中。该卷绕模板可以从夹头上移除,并在烘箱中在大约50℃至大约150℃的温度下干燥大约10至13小时,产生在其上具有涂料组合物的干燥残余物的玻璃纤维丝束。该干燥温度将取决于诸如涂料组合物中固体的百分比、涂料组合物的成分和玻璃纤维的类型的变量。该涂料组合物优选提供具有基于玻璃与干燥涂料组合物的总重量的大约0.3至2.0重量%的在丝束上的干燥涂料组合物的玻璃纤维丝束。

[0097] 丝束可以由卷绕模板转移并与多个其它丝束结合,形成粗纱。该粗纱可以以连续丝束、织造的玻璃纤维垫或定长玻璃纤维的形式使用,以便通过已知方法,例如通过用于增强塑料的拉挤成型法来增强可热固化的聚合物。

[0098] 复合材料

在本发明的另一方面中,提供了包含所有配置和实施方案中的至少一种本发明的纤维以及基质材料的复合材料。

[0099] 优选地,这种复合材料的特征在于所述至少一种纤维选自玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、合成纤维和这些纤维的任何所需混合物。特别优选玻璃纤维。适用于施胶玻璃纤维的玻璃类型是已知用于玻璃纤维制造的那些,如按照DIN 1259-1的E、A、C和S玻璃以及本身可以从玻璃制造商获知的其它产品。在提及用于制造连续玻璃纤维的玻璃类型中,E玻璃纤维对于塑料的增强而言意义最为重大,因为它们不含碱、具有高拉伸强度和高弹性模量。

[0100] 优选地,该基质材料选自聚环氧化物、不饱和聚酯、聚氨酯、聚乙烯酯和这些聚合物的任何所需混合物。特别优选的基质材料是聚环氧化物。已经令人惊讶地发现,本发明的涂料组合物用于或用作施胶制剂,获得了具有可与环氧化物基施胶组合物相比的性质、优选具有更好的性质的含有聚环氧化物作为基质材料的复合材料。不希望被理论束缚,假定本发明的聚氨酯脲分散体的游离-COOH基团与基质材料的环氧环(epoxy ring)反应,即打开基质材料的环氧环,并因此在施胶剂与基质材料之间形成共价键。这导致了该复合材料的优异的机械性质,尤其是横向拉伸强度。

[0101] 更优选地,本发明的复合材料包含基于纤维与基质材料的总重量的20重量%至90重量%,尤其优选30重量%至80重量%的纤维。

实施例

[0102] 原材料:

聚酯170 HN(170 HN):由己二酸、己烷-1,6-二醇和新戊二醇形成的聚酯多元醇,具有1700克/摩尔的摩尔质量(BAYER AG, Leverkusen)

聚酯PEI 200 H(PEI 200 H):由己二酸、间苯二甲酸和己烷-1,6-二醇形成的聚酯,具有2000克/摩尔的摩尔质量(BAYER AG, Leverkusen)

LB 25:由环氧乙烷和环氧丙烷形成的单羟基官能的聚醚,具有84%环氧乙烷的重量比例和2250克/摩尔的摩尔质量(BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur I (IDPI):异佛尔酮二异氰酸酯(BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur H(HDI):六亚甲基二异氰酸酯(BAYER AG, Leverkusen)

DMPA:二羟甲基丙酸(DMPA, ALDRICH, DE)

6-氨基己酸(AHA, ALDRICH, DE)

二乙醇胺(DEA, ALDRICH DE)

异佛尔酮二胺(IPDA, ALDRICH DE)

碳酰肼(CH, ALDRICH DE)。

[0103] 方法:

使用Haake粘度计在室温(23℃)下以 45 s^{-1} 的剪切速率测定粘度。

[0104] 按照DIN EN ISO 3251测定固含量(SC)。

[0105] 通过静态光散射法(Malvern Instruments,型号:Zetasizer 1000)来测定中值粒度(MTG)。报道的值是Z平均的 D_{50} 。

[0106] 按照DIN-ISO 11909通过体积方法(volumetric means)来测定NCO含量。

[0107] 制造玻璃纤维:

在来自Leibniz Institute of Polymer Research(Dresden)的实验室纺纱系统中制得玻璃纤维。这可以通过以下方法来实施:在离开熔体模头后直接借助辊涂机对具有17微米的直径和120 tex的纤度的E玻璃纤维进行施胶,并改变施胶制剂中的成膜剂。该玻璃纤维粗纱随后在130℃下干燥5小时。

[0108] 制造单向复合材料试样:

通过用双组分环氧树脂在80℃下浸润(infiltrating)预先卷绕的玻璃纤维并随后在90℃下硬化8小时,由此将相应的纤维粗纱用于制造单向玻璃纤维-环氧树脂复合材料。所用的注塑树脂是Epikote RIM 145和Epikure RIMH 145的混合物,由RIMC145催化;混合比为100/82/0.5。

[0109] 测定横向拉伸强度:

该复合材料试样的横向拉伸强度按照ISO 527以1毫米/分钟的牵引速度测定。

[0110] 制备分散体:

例1(反例)

将291.0克的聚酯PE 170 HN与44.5克的LB 25一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加32.3克的IPDI与24.4克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(2.17重量%;理论:2.35重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在697克的丙酮中。此后,用2分钟加入9.1克的DEA与11.3克的IPDA在214.5克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加517克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0111] 例2(本发明)

将280.0克的聚酯PE 170 HN与44.5克的LB 25和11.7克的DMPA一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加47.6克的IPDI与36.0克的HDI的混合

物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(2.72重量%;理论:3.08重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在784克的丙酮中。此后,用2分钟加入22.2克的DEA与9.5克的IPDA在158.6克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加550克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0112] 例3(本发明)

将218.0克的聚酯PE 170 HN与65.5克的LB 25和16.6克的DMPA一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加47.6克的IPDI与36.0克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(3.34重量%;理论:3.53重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在683克的丙酮中。此后,用2分钟加入22.2克的DEA与9.5克的IPDA在158.6克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加465克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0113] 例4(反例)

将597.7克的聚酯PEI 200 H与112.3克的LB 25和20.1克的DMPA一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加81.5克的IPDI与61.7克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(2.42重量%;理论:2.66重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在1553克的丙酮中。此后,用2分钟加入22.9克的DEA与28.6克的IPDA在257.4克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加465克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0114] 例5(反例)

将667克的聚酯PEI 200 H与81.9克的LB 25一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加59.4克的IPDI与45.0克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(1.84重量%;理论:1.99重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在1518克的丙酮中。此后,用2分钟加入27.7克的DEA与11.9克的IPDA在198.2克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加1142克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0115] 例6(本发明)

将667.3克的聚酯PEI 200 H与81.9克的LB 25一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加59.4克的IPDI与45.0克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(1.95重量%;理论:1.99重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在1516克的丙酮中。此后,用2分钟加入34.6克的AHA与11.9克的IPDA在232.6克的水中的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加1118克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0116] 例7(本发明)

将191.3克的聚酯PE 170 HN与39.2克的LB 25和34.9克的DMPA一起首先装入反应容器

中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加67.9克的IPDI与51.4克的HDI的混合物,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(4.10重量%;理论:5.04重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在684克的丙酮中。此后,用2分钟加入在48.5克的水中的48.5克的DEA并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加601克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

[0117] 例8(反例)

将304克的聚酯PE 170 HN与18.2克的LB 25一起首先装入反应容器中并在搅拌的同时加热至75℃。随后,在几分钟内添加91.0克的IPDI,在此期间反应温度提高至115℃。在达到所需NCO值(4.29重量%;理论:4.61重量%)时,所形成的预聚物在40℃下溶解在687克的丙酮中。此后,用2分钟加入54.0克的CH(以10%水溶液形式)与26.5克的IPDA的混合物并进一步继续搅拌15分钟。在30分钟内在持续搅拌的同时通过添加582克的脱矿质水来实现分散。剩余的丙酮在45℃和120毫巴的压力下馏出,获得具有表1中列举的特征数据的无溶剂聚氨酯分散体。

例	链终止水平 %	COOH 的比例 /重量%	SC /重量%	pH	粘度 / mPas	MTG / nm
1*	18	0	42.9	6.6	320	110
2	28	0.83	41.4	5.4	215	115
3	28	1.34	42.7	5.3	430	80
4*	18	0.73	39.2	5.3	140	85
5*	28	0	43.4	8.7	165	330
6	28	1.31	40.9	5.4	35	165
7	39	2.48	41.1	3.8	35	300
8*	1	0	42.5	5.9	20	280

表1:示例性分散体的特征数据;在所有示例性分散体中,0%的-COOH基团已经被中和*反例。

[0118] 制造玻璃纤维施胶剂

为了制造玻璃纤维施胶剂,将例证性分散体和市售水性环氧树脂分散体首先以稀释形式装入,并在搅拌的同时加入硅烷粘附促进剂的混合物。随后添加阳离子型表面活性剂。该施胶剂各自具有3.6%-3.7%的固含量,固体由在各例中大约2.7%的例证性分散体、在各例中0.5重量%的氨基丙基三乙氧基硅烷与缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷的1:1混合物、以及在各例中0.4%的阳离子型表面活性剂(Katex 6760 L型)组成。所得施胶剂具有5.0-6.0的pH和30-32 mN/m的表面张力。在24小时内完全没有观察到沉降。

[0119] 复合材料试样的机械性质

通过卷绕UD板的浸润制得的试样就横向拉伸强度进行机械表征;确定的数据可以在表2中找到。

例	链终止水平 /摩尔%	COOH 的比例 /重量%	横向拉伸强度 /MPa
1*	18	0	37 ± 2
2	28	0.83	49 ± 2
3	28	1.34	56 ± 3
4*	18	0.73	40 ± 3
5*	28	0.73	40 ± 2
6	28	1.31	56 ± 2
7	39	2.48	77 ± 2
8*	1	0	36 ± 2
9**	X	X	71 ± 5

表2:复合材料试样的横向拉伸强度

*反例

**基于环氧树脂乳液的纤维施胶剂。

[0120] 显然,本发明的一些分散体得到了与标准环氧树脂乳液的水平相似的横向拉伸强度。同样可以明显看出的是,链终止水平和-COOH基团含量的特定组合导致横向拉伸强度的改善。当使用相对高的链终止水平与相对高的-COOH基团含量时(参见例7),这是特别有利的。