(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117597374 A
(43)申请公布日 2024.02.23

(21)申请号 202280047048.0
(22)申请日 2022.06.27
(30)优先权数据
21183017.9 2021.07.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/067548 2022.06.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/274947 DE 2023.01.05
(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 S·杜尔 P·詹森 M·路德维格 I·吉佩里奇
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 章敏 张华
(51)Int.Cl.
C08G 18/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

具有甲基丙烯酸酯双键的非离子亲水化聚氨酯分散体

(57)摘要

本发明涉及水性UV可固化分散体,其至少包含由以下物质形成的反应产物:a)至少一种平均异氰酸酯官能度为至少2.2的多异氰酸酯,其中优选至少一种多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯,b)至少一种含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物,c)至少一种含有非离子亲水化基团并具有至少一个其它的异氰酸酯反应性基团的组分,和d)至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺,其中所述反应产物不具有离子源基团或离子亲水化基团;其制备方法;该分散体用于制造玻璃纤维上浆剂的用途;至少包含此类分散体的玻璃纤维上浆剂;配备有可使用此类分散体获得的上浆剂的玻璃纤维;制造玻璃纤维增强塑料的方法;以及相应的玻璃纤维增强塑料。

CN 117597374 A

1.水性UV可固化分散体,其至少包含由以下物质形成的反应产物:

a)至少一种平均异氰酸酯官能度为至少2.2的多异氰酸酯,其中优选至少一种多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯,

b)至少一种含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物,

c)至少一种含有非离子亲水化基团并具有至少一个异氰酸酯反应性基团的组分,

d)至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺,其中所述至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺优选具有<400g/mol的分子量,

其特征在于所述反应产物不具有离子源基团或离子亲水化基团。

2.根据权利要求1所述的分散体,其特征在于,所述反应产物由或可由以下组分的反应获得:

a)35重量%至75重量%,特别优选40重量%至75重量%,非常特别优选45重量%至65重量%的组分a),

b)10重量%至50重量%,特别优选12重量%至35重量%,非常特别优选14重量%至32重量%的组分b),

c)5重量%至40重量%,特别优选7重量%至30重量%,非常特别优选15重量%至25重量%的组分c),和

d)0.1重量%至25重量%,特别优选0.1重量%至9重量%,非常特别优选0.1重量%至5重量%的组分d),

其中a)至d)的百分率数据在每种情况下合计为100重量%。

3.根据权利要求1或2所述的分散体,其特征在于,所述多异氰酸酯组分a)由至少40重量%的在室温下为液体的基于六亚甲基二异氰酸酯且具有异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮、碳二亚胺和/或亚氨基噁二嗪二酮结构单元的低聚多异氰酸酯和最多60重量%的异佛尔酮二异氰酸酯、H_6-2,4-或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,2'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4-或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯或其与三羟甲基丙烷、丁二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇或新戊二醇的反应产物组成。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的分散体,其特征在于,所述多异氰酸酯组分a)由至少70重量%的基于六亚甲基二异氰酸酯且具有缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯和最多30重量%的异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,2'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4-或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯组成。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的分散体,其特征在于其含有0.5重量%至40重量%的组分e)。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的分散体,其特征在于使用至少一种分子量为500至1100g/mol的单羟基官能聚环氧烷聚醚作为组分c)。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的分散体,其特征在于组分d)的用量使得扩链程度为100-200%。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的分散体,其特征在于其具有低于50mg KOH/g聚合

物,优选低于20mg KOH/g聚合物,特别优选低于10mg KOH/g聚合物,特别优选低于5mg KOH/g聚合物的酸值(根据ENISO 660(2009版)测量)。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的分散体,其特征在于组分d)选自丁二醇、己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、乙二胺、异佛尔酮二胺、肼(水合物)、1,6-己二胺、二亚乙基三胺和/或聚合物二醇,尤其是聚碳酸酯二醇、聚酯二醇、环氧丙烯酸酯、酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯,其中聚合物二醇优选具有700至2200g/mol的数均分子量,根据DIN ENISO 13885-2:2021在N,N-二甲基乙酰胺作为洗脱剂中在23℃下通过凝胶渗透色谱法(GPC)在用聚苯乙烯标样校准的情况下测定,组分d)特别优选选自丁二醇、己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、乙二胺、异佛尔酮二胺、肼(水合物)、1,6-己二胺和/或二亚乙基三胺。

10.制备根据权利要求1至9中任一项所述的分散体的方法,其特征在于通过组分a)、b)和c)在一个或多个反应步骤中通过过量的组分a)的反应而获得异氰酸酯官能预聚物A),然后通过添加组分d)的扩链步骤,然后通过将水添加到预聚物A)或将预聚物A)转移到水性最初装料的分散步骤。

11.制备权利要求1至9中任一项所述的分散体的方法,其特征在于通过组分b)和c)在一个或多个反应步骤中与过量的组分a)的反应而获得异氰酸酯官能预聚物A),然后通过将水添加到预聚物A)或将预聚物A)转移到水性最初装料的分散步骤,然后通过添加组分d)的扩链步骤。

12.根据权利要求1至9中任一项所述的分散体用于制造玻璃纤维上浆剂的用途。

13.至少包含权利要求1至9中任一项所述的分散体的玻璃纤维上浆剂。

14.玻璃纤维,其配备有可使用权利要求1至9中任一项所述的分散体获得的上浆剂。

15.制造玻璃纤维增强塑料的方法,其至少包括以下步骤:

(A)将根据权利要求13所述的玻璃纤维上浆剂施加到玻璃纤维上,以获得经上浆的玻璃纤维,

(B)将经上浆的玻璃纤维引入塑料基质中,和

(C)使玻璃纤维上浆剂的甲基丙烯酸酯基团与塑料基质的基团至少部分发生化学反应,以形成共价键,从而获得玻璃纤维增强塑料。

16.玻璃纤维增强塑料,其包含根据权利要求14所述的玻璃纤维或用根据权利要求13所述的玻璃纤维上浆剂进行上浆的玻璃纤维。

具有甲基丙烯酸酯双键的非离子亲水化聚氨酯分散体

[0001] 本发明涉及水性UV可固化分散体,其至少包含由以下物质形成的反应产物:a)至少一种平均异氰酸酯官能度为至少2.2的多异氰酸酯,其中优选至少一种多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯,b)至少一种含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物,c)至少一种含有非离子亲水化基团并具有至少一个异氰酸酯反应性基团的组分,和d)至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺,其中所述反应产物不具有离子源基团或离子亲水化基团;其制备方法;该分散体用于制造玻璃纤维上浆剂的用途;至少包含此类分散体的玻璃纤维上浆剂;配备有可使用此类分散体获得的上浆剂的玻璃纤维;制造玻璃纤维增强塑料的方法;以及相应的玻璃纤维增强塑料。

[0002] 基于官能化多异氰酸酯的水性涂料本身是本领域技术人员已知的。例如,它们被组合成单组分涂料并用于玻璃纤维的涂覆,例如用于玻璃纤维增强塑料。施加到玻璃纤维上后,首先除去水。所得膜,即所谓的上浆剂,通过潜在包含的多异氰酸酯的反应进行交联。当玻璃纤维掺入塑料中时,通过上浆剂中包含的多异氰酸酯的反应发生进一步交联。

[0003] 文献EP 1516012 B1公开了玻璃纤维上浆剂组合物,其包含至少一种水分散性或水溶性封端多异氰酸酯(A)、至少一种含有可自由基聚合的基团的聚氨酯(B)和能够引发自由基聚合的引发剂(C)。

[0004] 文献DE 102009008949 A1描述了基于水性聚氨酯分散体的可辐射固化涂料体系,其包含作为构造组分的一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个可自由基共聚的基团的低聚或聚合化合物、任选一种或多种具有羟基官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的单体化合物、聚酯多元醇、任选其它多元醇、一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性基团和另外的离子基团或能够形成离子基团的基团或非离子基团和离子基团或能够形成离子基团的基团的组合(其对聚氨酯分散体具有分散作用)的化合物、和有机多异氰酸酯。

[0005] 现有技术中已知的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能涂料在玻璃纤维上浆剂的典型制剂中表现出尚可改进的相容性,以使得例如加工时间明显受限。在玻璃纤维上浆剂中使用官能硅烷的一个问题是,在典型的玻璃纤维上浆剂中,其余成分与官能硅烷组合时的复杂水解和缩合过程中通常产生导致不稳定体系的(中间)产物。现有技术中尚未描述具有(反应性)甲基丙烯酸酯基团的用于玻璃纤维的高相容性涂料。

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供纯非离子亲水化、官能化的含甲基丙烯酸酯基团的多异氰酸酯,其特别是用作玻璃纤维上浆剂,及其制备方法。本发明的另一目的是提供具有足够高的储存稳定性的相应多异氰酸酯的水性分散体。

[0007] 根据本发明,这些目的通过水性UV可固化分散体来实现,该分散体至少包含由以下物质形成的反应产物:

[0008] a)至少一种平均异氰酸酯官能度为至少2.2的多异氰酸酯,其中优选至少一种多异氰酸酯是具有氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯,

[0009] b)至少一种含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物，

[0010] c)至少一种含有非离子亲水化基团并具有至少一个异氰酸酯反应性基团的组分，

[0011] d)至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺，其中所述至少一种二醇、三醇、二胺和/或三胺优选具有<400g/mol的分子量，

[0012] 其中所述反应产物不具有离子源基团或离子亲水化基团。

[0013] 因此，本发明的分散体包含官能化多异氰酸酯，其含有可通过高能辐射或通过添加自由基引发剂例如过氧化物固化剂或基于偶氮的固化剂进行聚合的甲基丙烯酸酯基团并且不再含有游离异氰酸酯基团。

[0014] 本发明的UV可固化分散体中存在的反应产物由或可由以下组分的反应获得：

[0015] 35重量％至75重量％，特别优选40重量％至75重量％，非常特别优选45重量％至65重量％的组分a)，

[0016] 10重量％至50重量％，特别优选12重量％至35重量％，非常特别优选14重量％至32重量％的组分b)，

[0017] 5重量％至40重量％，特别优选7重量％至30重量％，非常特别优选15重量％至25重量％的组分c)，和

[0018] 0.1重量％至25重量％，特别优选0.1重量％至9重量％，非常特别优选0.1重量％至5重量％的组分d)，

[0019] 其中a)至d)的百分率数据在每种情况下合计为100重量％。

[0020] 本发明的分散体可任选包含助剂和添加剂，例如实现或加速用高能辐射，例如电子束或UV辐射的固化或自由基反应的那些。在一个优选的实施方案中，分散体包含防止过早固化的稳定剂，其选自酚、位阻胺和/或噻嗪。

[0021] 本发明的分散体的酸值通常低于50mg KOH/g聚合物，优选低于20mg KOH/g聚合物，特别优选低于10mg KOH/g聚合物，特别优选低于5mg KOH/g聚合物。酸值表示中和1g待测样品所需的以mg为单位的氢氧化钾质量(根据DIN EN ISO 660(2009版)测量)。中和的酸，即相应的盐天然具有零或降低的酸值。根据本发明，在此关键是相应游离酸的酸值。

[0022] 本发明的分散体通常具有-50至+50mV，优选-15至+15mV，特别优选-2至+10mV的ζ电位。ζ电位通过在“ZetaSizer3000HSA”(Malvern Instruments，Herrenberg，德国)中在23℃下测量用软化水稀释的样品来确定。

[0023] 本发明分散体的氨基甲酸酯基团含量(MG氨基甲酸酯基团＝59g/mol)通常为3重量％至30重量％，优选10重量％至25重量％，在每种情况下基于固含量计。

[0024] 除了优选具有氨基甲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯外，根据本发明合适的多异氰酸酯a)是至少双官能多异氰酸酯，例如环己烷1,4-、1,3-和/或1,2-二异氰酸酯、1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷、1-甲基-2,6-二异氰酸根合环己烷、四亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、H_6-2,4-和/或-2,6-二异氰酸根合甲苯、4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯甲烷、2,2'-二异氰酸根合二苯甲烷、间-和/或对-苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4-二异氰酸根合甲苯和/或2,6-二异氰酸合甲苯、异丙烯基二甲基甲苯二异氰酸酯、α,α,α,'α,'-四甲基-间-和/或对苯二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、四甲基己烷二异氰酸酯、壬烷三异氰酸酯、1-异氰

酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,2'-二异氰酸根合二环己基甲烷,以及这些二异氰酸根合二环己基甲烷及其单甲基和二甲基取代的衍生物的混合物、和/或具有氨基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮结构单元的所述至少双官能多异氰酸酯的更高官能的反应产物、同系物、低聚物和/或聚合物。还可以共同使用一定比例的单官能异氰酸酯,例如异氰酸硬脂基酯、异氰酸丁酯、异氰酸苯酯或其它例如3-异氰酸根合丙基三烷氧基硅烷。

[0025] 多异氰酸酯组分a)的平均异氰酸酯官能度优选为2.2至6,特别优选2.4至5,非常特别优选2.6至4.5。

[0026] 多异氰酸酯组分a)优选具有在23℃下小于25000mPa·s,特别优选在23℃下小于15000mPa·s的粘度。

[0027] 多异氰酸酯组分a)优选由至少40重量%的基于六亚甲基二异氰酸酯且具有异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮、碳二亚胺、脲基甲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮结构单元的液体低聚多异氰酸酯和最多60重量%的异佛尔酮二异氰酸酯、H_6-2,4-或-2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,2'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4-或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯或其与三羟甲基丙烷、丁二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇或新戊二醇的反应产物组成。

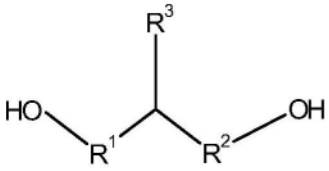
[0028] 多异氰酸酯组分a)特别优选由至少70重量%的基于六亚甲基二异氰酸酯且具有缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮、脲基甲酸酯和/或异氰脲酸酯结构单元的低聚多异氰酸酯和最多30重量%的异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,2'-二异氰酸根合二环己基甲烷和/或2,4-或2,6-亚甲苯基二异氰酸酯组成。

[0029] 合适的组分b)是含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物,例如甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸2-/3-羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸2-/3-/4-羟乙酯、甲基丙烯酸2-/3-羟丙酯、甲基丙烯酸-/3-/4-羟丁酯、所述羟基甲基丙烯酸酯的乙氧基化和/或丙氧基化产物、三羟甲基丙烷、甘油和/或季戊四醇或其乙氧基化和/或丙氧基化产物与2或3当量甲基丙烯酸的反应产物、所述羟基甲基丙烯酸酯与己内酯的反应产物、单环氧化物如Cardura®E10(单环氧化物,Hexion Specialty Chemicals,荷兰)与甲基丙烯酸的反应产物、以及所述含甲基丙烯酰基的单羟基官能化合物的混合物。

[0030] 根据本发明,优选使用甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和/或甲基丙烯酸羟丁酯作为组分b)。

[0031] 本发明的分散体另外包含至少一种组分c),其含有非离子亲水化基团并具有至少一个其它异氰酸酯反应性基团。根据本发明存在的组分c)优选具有一个或两个,优选一个异氰酸酯反应性基团和非离子亲水化结构单元,其优选基于聚环氧烷。

[0032] 合适的非离子亲水化组分c)是例如含有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有30重量%至100重量%比例的衍生自环氧乙烷的单元。可考虑的是具有1至3的官能度的直链结构的聚醚,以及通式(I)的化合物,

[0033] 

(I)

[0034] 其中

[0035] R^1和R^2各自彼此独立地是具有1至18个碳原子并且可以被氧和/或氮原子中断的二价脂族、脂环族或芳族基团,并且

[0036] R^3是烷氧基封端的聚环氧乙烷基团。

[0037] 非离子亲水性化合物例如还是每分子具有统计平均5至70个环氧乙烷单元的一价聚环氧烷聚醚醇,其可通过本身已知的方式通过合适起始剂分子的烷氧基化获得,参见例如Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,第4版,第19卷,Verlag Chemie,Weinheim第31-38页。

[0038] 合适的起始剂分子例如是饱和一元醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构甲基环己醇或羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇,二乙二醇单烷基醚,例如二乙二醇单丁基醚,不饱和醇,如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇,芳族醇,如苯酚、异构甲酚或甲氧基酚,芳脂族醇,如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇,仲单胺,如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基-和N-乙基环己胺或二环己胺,以及杂环仲胺,如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑。优选的起始剂分子是饱和一元醇。特别优选使用二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚或二乙二醇单丁基醚作为起始剂分子。

[0039] 适合于烷氧基化反应的环氧烷特别是环氧乙烷和环氧丙烷,它们可以以任意顺序或以混合物的形式用于烷氧基化反应中。

[0040] 聚环氧烷聚醚醇是纯聚环氧乙烷聚醚或混合聚环氧烷聚醚,其环氧烷单元由至少30摩尔%,优选至少50摩尔%的环氧乙烷单元组成。

[0041] 特别优选的非离子化合物c)是单羟基官能聚环氧烷聚醚,其含有至少75摩尔%环氧乙烷单元,特别优选100摩尔%环氧乙烷单元,并且数均分子量为350至2500g/mol,特别优选500至1100g/mol,根据DIN EN ISO 13885-2:2021通过凝胶渗透色谱法(GPC)在N,N-二甲基乙酰胺作为洗脱剂中在23℃下在用聚苯乙烯标样校准的情况下测定。

[0042] 在本发明分散体中包含的反应产物不具有离子源基团,即潜在离子基团或离子亲水化基团。优选地,本发明分散体中包含的反应产物不具有下述离子源或离子亲水化基团或化合物。特别优选地,本发明分散体中包含的反应产物不具有离子亲水化基团,即以下单元优选不用于a)至d)的反应中:

[0043] 单-和二羟基羧酸、单-和二氨基羧酸、单-和二羟基磺酸、单-和二氨基磺酸以及单-和二羟基膦酸或单-和二氨基膦酸及其盐,例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸,N-(2-氨基乙基)丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或1,3-丙二胺乙基磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI和丙烯酸的加成产物(EP-A 0916647,实施例1)及其碱金属盐和/或铵盐;亚硫酸氢钠与2-丁烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁烯二醇和$NaHSO_3$的丙氧

基化加合物,例如描述于DE-A 2446440(第5-9页,式I-III)中,N-甲基二乙醇胺,具有羧基或羧酸根和/或磺酸根基团和/或铵基团的化合物,特别是含有羧基和/或磺酸根基团作为离子或潜在离子基团的化合物,例如2-(2-(氨基乙基氨基)乙磺酸的盐、或二胺例如乙二胺或异佛尔酮二胺与丙烯酸(EP-A 0916647,实施例1)以及二羟甲基丙酸的加成产物的盐。

[0044] 在本发明的上下文中,"不具有离子源基团或离子亲水化基团"是指通常基于本发明分散体中包含的反应产物计,不存在或仅存在小于100毫当量/100g聚氨酯聚合物,优选小于25毫当量,特别优选小于1毫当量,非常特别优选小于1毫当量/100g聚合物。

[0045] 组分d)是二醇、三醇、二胺和/或三胺,其用于扩链或增加分子量。通过氨基和异氰酸酯基团之间的扩链反应,在聚氨酯聚丙烯酸酯分散体中形成脲结构单元。任选地还可以共同使用一定比例的仅具有一个氨基的羟胺或单胺,其此时充当链终止剂。

[0046] 组分d)的实例是乙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、1,4-丁二胺、肼(水合物)、氨基官能聚环氧乙烷或聚环氧丙烷,其可通过例如名称Jeffamine®(公司:Huntsman Corp.Europe,比利时)获得,含烷氧基硅烷基团的单胺或二胺、二亚乙基三胺、单胺例如丁胺或二乙胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺、羟胺例如二乙醇胺、羟乙基乙二胺和双羟乙基乙二胺。优选的是直链脂族二胺如乙二胺、肼(水合物)或1,6-己二胺和任选的脂族三胺如二亚乙基三胺。

[0047] 如果根据本发明使用组分d),则其用量使得扩链程度为30至200%,优选50至150%,特别优选70至110%。

[0048] 扩链程度定义为组分d)中的氨基当量的量与通过组分a)、b)和c)反应获得的预聚物A)中的异氰酸酯基团当量的量的比率。当组分d)中的氨基当量的量准确等于预聚物A)中的异氰酸酯基团当量的量时,获得根据该定义的100%的扩链程度。

[0049] 可以使用的二醇和三醇的实例是低分子量醇,例如丁二醇、己二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、四乙二醇和/或三羟甲基丙烷、乙氧基化和/或丙氧基化二醇、和/或三醇,例如基于二乙二醇或三羟甲基丙烷的那些、数均分子量为700至2200g/mol的聚碳酸酯二醇、数均分子量为400至2000g/mol的聚醚二醇、聚酯二醇、含有不饱和脂肪酸且数均分子量Mn为400至2000的醇酸树脂、和/或含有不饱和基团的低聚物、和/或羟基官能和/或非异氰酸酯反应性的液体聚合物,例如环氧(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯和/或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,其数均分子量Mn为400至2000。通过羟基,使得可以部分或完全并入到聚合物中。数均分子量在每种情况下根据DIN EN ISO 13885-2:2021通过凝胶渗透色谱法(GPC)在DMAc(N,N-二甲基乙酰胺)作为洗脱剂中在23℃下在用聚苯乙烯标样校准后测定。

[0050] 低聚酯通过羧酸如己二酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、富马酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、二聚脂肪酸、大豆油脂肪酸、苯甲酸和/或戊二酸与醇,例如新戊二醇、己二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、环己烷-1,4-二甲醇、环己烷-1,4-二醇、TCD二醇、三羟甲基丙烷、甘油和/或季戊四醇的酯化获得。

[0051] 优选使用己二酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐和/或六氢邻苯二甲酸酐与新戊二醇、乙二醇、二乙二醇、甘油和/或三羟甲基丙烷。特别优选使用间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐,任选与己二酸和新戊二醇组合,任选与三羟甲基丙烷组合。

[0052] 在一个优选的实施方案中,低分子量二醇如丁二醇、己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙

二醇和/或聚合物二醇如聚碳酸酯二醇、聚酯二醇,或环氧丙烯酸酯、酯丙烯酸酯和/或聚酯丙烯酸酯用作组分d)。

[0053] 在另一个优选的实施方案中,OH值为240至500mg KOH/g(根据DIN EN ISO 4629-2:2016测定),优选300至500mg KOH/g物质并且数均分子量Mw为200至400g/mol,优选250至390g/mol的低聚酯用作组分d)。数均分子量在每种情况下根据DIN EN ISO 13885-2:2021通过凝胶渗透色谱法(GPC)在DMAc(N,N-二甲基乙酰胺)作为洗脱剂中在23℃下在用聚苯乙烯标样校准后测定。

[0054] 在一个优选的实施方案中,组分d)选自丁二醇、己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、乙二胺、异佛尔酮二胺、肼(水合物)、1,6-己二胺、二亚乙基三胺和/或聚合物二醇,尤其是聚碳酸酯二醇、聚酯二醇、环氧丙烯酸酯、酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯,其中聚合物二醇优选具有700至2200g/mol的数均分子量,根据DIN EN ISO 13885-2:2021通过凝胶渗透色谱法(GPC)在DMAc(N,N-二甲基乙酰胺)作为洗脱剂下在23℃下在用聚苯乙烯标样校准后测定,组分d)特别优选选自丁二醇、己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、乙二胺、异佛尔酮二胺、肼(水合物)、1,6-己二胺和/或二亚乙基三胺。

[0055] 本发明的分散体还可以作为与其它水性分散体的混合物使用。这可以是还含有不饱和基团的分散体,例如基于聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚碳酸酯、聚合物和/或聚丙烯酸酯的不饱和含可聚合基团的分散体。

[0056] 还可以混入基于例如聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、聚醚、聚酰胺、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚硅氧烷、聚碳酸酯、聚合物或聚丙烯酸酯的分散体,其含有官能团例如烷氧基硅烷基团、羟基或异氰酸酯基团。例如,可以制备可通过两种不同机制固化的双重固化体系。

[0057] 本发明的主题还是包含本发明的基于多异氰酸酯的UV可固化分散体以及基于氨基树脂和/或多异氰酸酯和/或封端多异氰酸酯的交联剂的涂料。

[0058] 合适的氨基交联剂树脂例如是基于三聚氰胺或脲的那些。合适的多异氰酸酯例如是在a)的描述中提到的那些。原则上适合于多异氰酸酯的亲水剂,例如基于聚醚的那些在c)的描述中提到。合适的封端剂的实例是甲醇、乙醇、丁醇、己醇、苯甲醇、乙酰肟、丁酮肟、己内酰胺、苯酚、丙二酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二甲基吡唑、三唑、二甲基三唑、乙酰乙酸乙酯、二异丙胺、二丁胺、叔丁基苄胺、环戊酮甲酸乙酯、二环己胺和/或叔丁基异丙胺。

[0059] 还可以混入基于聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚乙烯醚、聚丁二烯、聚异戊二烯、氯化橡胶、聚碳酸酯、聚乙烯酯、聚氯乙烯、聚合物或聚丙烯酸酯的分散体,其不具有官能团。

[0060] 还适合于与本发明分散体组合的可以是所谓的反应性稀释剂,即具有不饱和基团的低粘度化合物,例如己二醇双丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯或基于双酚A的二环氧化物双丙烯酸酯。本发明的主题还是包含本发明的基于多异氰酸酯的UV可固化分散体以及一种或多种其它分散体的粘合剂组合。

[0061] 本发明的分散体还可以作为与含有不饱和基团的非水溶性或水分散性低聚物或聚合物的混合物使用,其中将含有不饱和基团的非水溶性或水分散性低聚物或聚合物在分散之前添加到本发明的分散体中,由此本发明的分散体充当这些物质的聚合物乳化剂。优选的混合物是包含本发明的分散体以及含有不饱和基团的非水溶性或水分散性低聚物或

聚合物的粘合剂组合。

[0062] 本发明的主题还是制备本发明的分散体的方法,其中通过组分b)和c)在一个或多个反应步骤中与过量的组分a)的反应而获得异氰酸酯官能预聚物A),然后通过将水添加到预聚物A)或将预聚物A)转移到水性最初装料的分散步骤,然后通过添加组分d)的扩链步骤。

[0063] 本发明的主题还是制备本发明的分散体的方法,其中通过组分a)、b)和c)在一个或多个反应步骤中通过过量的组分a)的反应而获得异氰酸酯官能预聚物A),然后通过添加组分d)的扩链步骤,然后通过将水添加到预聚物A)或将预聚物A)转移到水性最初装料的分散步骤。

[0064] 本发明的分散体具有通常25重量%至65重量%,优选35重量%至60重量%的固含量(非挥发性比例)。

[0065] 在本发明的方法中,在预聚物A)的制备中可以使用有机溶剂和/或催化剂。用于制备预聚物A)或本发明的分散体的合适催化剂原则上是催化异氰酸酯基团与羟基反应的所有催化剂,例如叔胺、锡化合物、锌化合物、锆化合物、铜化合物和/或铋化合物,优选三乙胺、乙基二异丙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二辛酸锡或二月桂酸二丁基锡。锌盐、钛盐和钼盐也是合适的。合适的量为例如0.002重量%至1重量%,优选0.01重量%至0.1重量%。该反应也可以在不使用催化剂的情况下进行。

[0066] 本发明的分散体通常在20至150℃,优选25至75℃下制备。

[0067] 在本发明的方法中,组分d)可以用水和/或有机溶剂稀释的形式存在。然后可以通过蒸馏分离出任选使用的溶剂。可以不使用溶剂进行生产,但优选在有机溶剂中制备。

[0068] 本发明的分散体通常含有小于5重量%,优选小于1重量%,特别优选小于0.5重量%的有机溶剂。

[0069] 所述制备优选在3重量%至50重量%的丙酮(丙酮溶液的非挥发性比例),特别优选5重量%至25重量%的丙酮中并通过随后在分散体制备之后或分散步骤期间蒸馏除去溶剂来进行。

[0070] 合适的溶剂原则上是不与反应组分反应的所有溶剂或溶剂混合物,例如N-丁基吡咯烷酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙酯、二乙二醇二甲醚、二噁烷、二甲基甲酰胺、二甲苯、甲苯、溶剂石脑油、环己酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、甲乙酮和丙酮。然后可以通过蒸馏完全或部分除去这些溶剂中的一些。在制备本发明的分散体之后,还可以添加另外的溶剂,例如羟基官能溶剂,如丁基二乙二醇、甲氧基丙醇或丁基乙二醇。

[0071] 本发明的分散体可用于制备玻璃纤维上浆剂。

[0072] 因此,本发明还涉及本发明的分散体用于制备玻璃纤维上浆剂的用途。

[0073] 本发明还涉及包含至少一种本发明分散体的玻璃纤维上浆剂。

[0074] 本发明还涉及配备有可使用本发明的分散体获得的上浆剂的玻璃纤维。

[0075] 玻璃纤维上浆剂通常包含本发明的分散体、任选至少一种粘合剂、以及任选的助剂和添加剂。

[0076] 为了制备水性上浆剂组合物,将存在的成分优选相继地以任意顺序或同时相互混合。

[0077] 本发明的优选水性的玻璃纤维上浆剂可任选地包含另外的粘合剂,例如聚氨酯分

散体、聚丙烯酸酯分散体、聚氨酯-聚丙烯酸酯混合分散体、聚乙烯醚或聚乙烯酯分散体、聚苯乙烯或聚丙烯腈分散体，其也可与其它封端多异氰酸酯和氨基交联剂树脂，例如三聚氰胺树脂组合。在一个优选的实施方案中，除了本发明的分散体之外，不使用其它粘合剂。

[0078] 本发明的玻璃纤维上浆剂可包含常规助剂和添加剂，例如消泡剂、增稠剂、流平剂、分散剂、催化剂、防结皮剂、防沉降剂、抗氧化剂、增塑剂、反应性稀释剂、乳化剂、杀生物剂、粘附促进剂，其例如基于已知的低分子量或高分子量硅烷，润滑剂、润湿剂、抗静电剂。

[0079] 所使用的粘附促进剂例如为已知的硅烷粘附促进剂，例如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或3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。本发明的玻璃纤维上浆剂中的硅烷粘附促进剂的浓度优选为0.05重量％至2重量％，特别优选0.15重量％至0.85重量％，在每种情况下基于总上浆剂计。

[0080] 本发明的玻璃纤维上浆剂可包含一种或多种非离子和/或离子润滑剂，其可选自例如以下物质组：脂肪醇或脂肪胺的聚亚烷基二醇醚、聚亚烷基二醇醚和具有12-18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/或亚烷基胺的具有12-18个碳原子的更高级脂肪酸酰胺、季氮化合物例如乙氧基化咪唑啉鎓盐、矿物油和蜡。基于总玻璃纤维上浆剂计，所述一种或多种润滑剂优选以0.05重量％至1.5重量％的总浓度使用。

[0081] 本发明的玻璃纤维上浆剂可包含一种或多种抗静电剂，例如氯化锂、氯化铵、Cr-III-盐、有机钛化合物、芳基烷基硫酸盐或磺酸盐、芳基聚乙二醇醚磺酸盐或季氮化合物。抗静电剂优选以基于总玻璃纤维上浆剂计的0.01重量％至0.8重量％的浓度使用。

[0082] 另外，本发明的玻璃纤维上浆剂可以任选另外包含现有技术中已知的其它助剂和添加剂，例如描述于K.L.Loewenstein“The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres”,Elsevier Scientific Publishing Corp.,Amsterdam,London,New York,1983。

[0083] 本发明的玻璃纤维上浆剂可以通过本身已知的方法来制备。例如，在合适的混合容器中预先装载所需总水的约一半，并且在搅拌的同时添加粘合剂、固化剂，然后润滑剂和任选其它常规助剂。然后将pH值调节至优选5至7，现在添加根据制造商说明(例如UCC,New York)制成的粘附促进剂例如三烷氧基硅烷的水解产物。再搅拌一段时间，例如15分钟后，上浆剂即可使用；任选将pH值再次调节至5至7。

[0084] 玻璃纤维上浆剂可通过任意方法施加到玻璃纤维上，例如使用合适的装置如喷涂器或辊涂器。

[0085] 合适的玻璃纤维是用于玻璃丝生产的已知类型的玻璃，例如E型、A型、C型和S型玻璃，以及玻璃纤维制造商本身已知的其它产品。优选E型玻璃纤维，由于其不含碱金属、具有高拉伸强度和用于增强塑料的高弹性模量，其用于制备连续玻璃纤维。

[0086] 玻璃纤维的制造方法、上浆方法和再加工是已知的并且例如描述于K.L.Loewenstein“The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres”,Elsevier Scientific Publishing Corp.,Amsterdam,London,New York,1983。

[0087] 玻璃纤维上浆剂通常在玻璃长丝凝固后立即，即在卷绕之前就施加到从纺丝喷嘴高速拉出的玻璃长丝上。然而，纤维也可以在纺丝过程之后在浸浴中进行上浆。例如，可以将经上浆的玻璃纤维通过湿法或干法方式加工成例如切割玻璃。基于经上浆的玻璃纤维

计,上浆剂的比例优选为0.1重量%至5.0重量%,特别优选0.1重量%至3.0重量%,非常特别优选0.3重量%至1.5重量%。

[0088] 在一个变体中,经上浆的玻璃纤维分几个阶段进行干燥:首先,通过热、对流、热辐射和/或除湿空气从上浆剂中除去水和任选存在的溶剂。然后通过UV照射进行固化。在此使用常规的现有技术辐射器。优选高压或中压汞灯辐射器,其可以任选地被诸如镓或铁之类的元素掺杂。也可能适宜的是,将多个辐射器彼此接连、彼此并排或以任意三维布置进行组合。此外可能适宜的是,在30至200℃的高温下进行UV照射。

[0089] 在另一个变体中,经上浆的玻璃纤维基本上进行物理干燥:通过热、对流、热辐射和/或除湿空气从上浆剂中除去水和任选存在的溶剂,以使得所含的甲基丙烯酸酯基团基本上在此阶段不反应,而是保留为甲基丙烯酸酯基团。该变体是优选的。

[0090] 然后可以将经上浆的玻璃纤维并入到基质聚合物中。许多热塑性塑料或可热固性固化的聚合物可用作基质聚合物。合适的热塑性聚合物的实例是:聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、聚氯乙烯、聚合物如苯乙烯/丙烯腈共聚物、ABS、聚甲基丙烯酸酯或聚甲醛、芳族和/或脂族聚酰胺如聚酰胺6或聚酰胺6,6、缩聚物如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、液晶聚芳基酯、聚芳醚、聚砜、聚芳硫醚、聚芳基砜、聚醚砜、聚芳醚或聚醚酮或加聚物例如聚氨酯。可热固性固化的聚合物包括例如:环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基树脂、丙烯酸酯官能树脂、甲基丙烯酸酯官能树脂、酚醛树脂、胺树脂、聚氨酯树脂、聚异氰脲酸酯、环氧/异氰脲酸酯组合树脂、呋喃树脂、氰脲酸酯树脂和双马来酰亚胺树脂。并入到聚合物基质中可以根据本领域技术人员已知的一般常规方法(例如挤出)来实现。在一个优选的变体中,未固化的基质单元包含具有双键的基团,例如烯丙基、乙烯基、丙烯酸酯基团、烯属基团或甲基丙烯酸酯基团。优选地,它们然后进行固化,这例如通过UV光、电子辐射、热、自由基引发剂或所提到的方法的组合引发。固化可以根据本领域技术人员已知的一般常规方法进行。

[0091] 本发明还涉及制备玻璃纤维增强塑料的方法,其至少包括以下步骤:

[0092] (A)将本发明的玻璃纤维上浆剂施加到玻璃纤维上,以获得经上浆的玻璃纤维,

[0093] (B)将经上浆的玻璃纤维引入塑料基质中,和

[0094] (C)使玻璃纤维上浆剂的甲基丙烯酸酯基团与塑料基质的基团至少部分发生化学反应,以形成共价键,从而获得玻璃纤维增强塑料。

[0095] 合适的塑料已经在上面进一步提及。诸如温度、压力、合适的装置等的工艺参数本身是本领域技术人员已知的。

[0096] 通过实施例来阐明本发明。

实施例

[0097] 使用的化学品:

[0098] Desmodur®Ultra N 3300基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,Covestro Deutschland AG,Leverkusen,德国

[0099] 除非另有说明,其它化学品均购自Sigma-Aldrich Chemie GmbH,Taufkirchen,DE。

[0100] 除非另有说明,所有百分率数据是指重量百分率(重量%)。

[0101] 除非另有说明,所有分析测量均在23℃的温度下进行。

[0102] 所示的粘度根据DIN 53019-2008在23℃下使用公司Anton Paar Germany GmbH,Ostfildern,DE的旋转粘度计通过旋转粘度测量法测定。

[0103] 除非另有明确说明,NCO含量均根据DIN-EN ISO 11909-2007通过体积测定。

[0104] 所示的粒度通过激光相关光谱法(仪器:Malvern Zetasizer 1000,Malvern Inst.Limited)在用软化水稀释样品后测定。

[0105] 通过将称重的样品加热至120℃来测定固含量。在恒重下,通过重新称重样品来计算固含量。

[0106] 游离NCO基团通过IR光谱法(在2260cm^{-1}处的谱带)来监测。

[0107] 作为储存测试,分别灌装250ml分散体,既储存在室温下,又储存在40℃下。目视监测是否形成沉积物。具有沉积物的样品被评估为不稳定。

[0108] 除非另有说明,本申请中提到的所有分子量或摩尔质量均根据DIN EN ISO 13885-2:2021在DMAc(N,N-二甲基乙酰胺)作为洗脱剂中在23℃下通过凝胶渗透色谱法(GPC)在使用聚苯乙烯标样进行校准的情况下定义。

[0109] OH值(羟基值)根据DIN EN ISO 4629-2:2016测定或定义。

[0110] 发明实施例

[0111] 在标准搅拌装置中,在240g丙酮中预先装载1261g Desmodur Ultra N 3300、0.9g氯化锡(II)、0.05g吩噻嗪和0.5g BHT,并加热至50℃。然后将660g甲基丙烯酸2-羟乙酯缓慢添加到该溶液中并使其在沸腾的丙酮中反应5小时。

[0112] 然后添加470g数均摩尔质量为750g/mol的甲氧基聚乙二醇和26g1,4-丁二醇,并在沸腾的同时搅拌直至通过IR光谱法不再可检测到异氰酸酯基团。

[0113] 然后在剧烈搅拌下添加2960g去离子水并在40℃下真空蒸馏出丙酮。

[0114] 所得分散体具有以下性能:

[0115]

固含量:	约 44 重量%
pH 值:	约 3.5
粘度	约 110mPa·s
平均粒度(LKS):	124nm

[0116] 该分散体在室温和40℃下稳定储存至少4周。在此期间没有发生相分离。

[0117] 玻璃纤维上浆剂的实例制剂

[0118] 为了检查一般玻璃纤维上浆剂的基本适用性,根据下表制备实例制剂并在室温下储存12天。

[0119] 实例制剂:

[0120]

起始材料	质量[g]
水(软化)	229.3
来自本发明实施例的分散体	15.0
乙酸(在水中 60 重量%浓度)	0.5

[0121]

聚乙烯吡咯烷酮 40000(在水中 20 重量%浓度)	2.5
甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	1.3
3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷	1.5

[0122] 观察结果:在室温下12天的过程中无法观察到粘度变化,也无法观察到相分离。