



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910338 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 200980102018. X

(22) 申请日 2009. 01. 08

(30) 优先权数据

102008004112. 2 2008. 01. 11 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/050173 2009. 01. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/087192 DE 2009. 07. 16

(73) 专利权人 萨尔特克斯两合公司

地址 德国萨尔贝克

(72) 发明人 安德烈亚斯·佩林斯基

拉斯·艾希丘克 埃克哈德·罗思

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C09J 4/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1122355 A, 1996. 05. 15,

CN 1629243 A, 2005. 06. 22,

US 2005095933 A1, 2005. 05. 05,

US 2006048943 A1, 2006. 03. 09,

WO 0010964 A1, 2000. 03. 02,

WO 0037561 A1, 2000. 06. 29,

WO 2006059056 A1, 2006. 06. 08,

CN 1264799 A, 2000. 08. 30,

JP 62250026 A, 1987. 10. 30,

JP 7304879 A, 1995. 11. 21,

审查员 王进锋

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

具有至少一个设有胶粘剂的表面的纺织品半制品

(57) 摘要

本发明涉及纺织品半制品,其具有至少一个设有胶粘剂的表面,其中所述胶粘剂固定在半制品的表面上,以便于持久地保持粘合性。为此目的,所述胶粘剂的至少一种成分是部分交联的,且该部分交联的成分是至少一种含有双键的单体进行部分交联的产物,其中所述含有双键的单体是偏酯,该偏酯通过环氧树脂和不饱和羧酸的反应制备。

1. 纺织品半制品,其具有至少一个设有胶粘剂的表面,其中所述胶粘剂的至少一种成分部分是部分交联的,且该部分交联的成分是至少一种含有双键的单体进行部分交联的产物,其中,所述含有双键的单体是偏酯,该偏酯通过环氧树脂和不饱和羧酸的反应制备,并且所述胶粘剂还至少含有如下的其它成分:至少一种环氧树脂、至少一种橡胶组分和至少一种引发剂,

其中,该胶粘剂含有 25 ~ 40% 的橡胶组分、5 ~ 10% 的环氧树脂、40 ~ 60% 的偏酯和 0.2 ~ 3% 的引发剂,基于整个胶粘剂的重量,以及

其中,该橡胶组分为合成橡胶或天然橡胶,

该橡胶组分包括:平均分子量为 2000 ~ 6000g / mol 的氨基封端和 / 或羧基封端的丁腈橡胶以及分子量为 2000 ~ 10000g / mol 的羧基官能化的丁二烯橡胶。

2. 根据权利要求 1 所述的纺织品半制品,其中,所述偏酯是环氧树脂与丙烯酸或甲基丙烯酸以不足化学计量的量进行反应的产物。

3. 根据权利要求 2 所述的纺织品半制品,其中,所述环氧树脂是环氧化的线性酚醛树脂。

4. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述引发剂是光引发剂或过氧化物。

5. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述胶粘剂的部分交联成分在纺织品半制品表面上发生的部分交联是通过 UV 光辐射纺织品半制品进行的。

6. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述环氧树脂是双酚 A 树脂、双酚 F 树脂、四缩水甘油基二苯氨基甲烷 (TGMDA)、三缩水甘油基对氨基苯酚 (TGPAP) 和 / 或环氧化的线性酚醛树脂。

7. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述胶粘剂在含有环氧树脂的反应树脂混合物里是可膨胀的和 / 或可部分溶解的。

8. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述半制品是成层纤维、机织织物、针织织物和 / 或非织造织物。

9. 根据前述权利要求中至少一项所述的纺织品半制品,其中,所述纺织品由玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、天然纤维和 / 或芳族聚酰胺纤维构成。

10. 根据权利要求 9 所述的纺织品半制品,其中,所述天然纤维为亚麻、大麻和 / 或剑麻。

11. 根据权利要求 1 ~ 10 中至少一项所述的纺织品半制品用于制备纤维增强塑料的用途。

12. 根据权利要求 11 所述的纺织品半制品的用途,其中,用于制备含有至少一种环氧树脂的纤维增强塑料。

13. 根据权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的纺织品半制品在汽车领域、航空工业、造船、运动用品以及风力发电站的转子叶中生产轻质结构的用途。

具有至少一个设有胶粘剂的表面的纺织品半制品

[0001] 根据权利要求 1 的前序部分,本发明涉及纺织品半制品 (textilesHalbzeug),其具有至少一个设有胶粘剂的表面。

[0002] 对于在制备纤维增强构件 (所谓的复合材料) 时作为增强材料使用的纺织品,已知的是赋予其以自粘性能。特别是在由于干燥增强材料制备较大并复杂的预制品 (Preform) 的汽车工业、造船业或风力发电站的转子 (Rotor) 领域中,对单层纺织品的固定存在着兴趣。为此,通常在纺织品的表面上涂覆所谓的纺织品粘合剂,例如基于环氧树脂或聚酰胺或类似可熔固体树脂的热熔性胶粘剂。然后可以将该自粘性纺织品放置在模具中,并且通过胶粘剂保持在模具上或保持在已固定至该模具上的层上。

[0003] 制备夹层构件 (Sandwichbauteile) 时通常需要确保纺织品层粘附在使用的核心材料上。核心材料通常是白塞木 (Basalwood) 或聚氯乙烯 (PVC) 泡沫、聚乙烯 (PE) 泡沫、聚丙烯 (PP) 泡沫、聚氨酯 (PUR) 泡沫、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 泡沫、聚甲基丙烯酸酯亚胺 (Rohacell®) 泡沫。

[0004] 到目前为止所使用的热熔性胶粘剂的缺点如下:该热熔性胶粘剂或者在环境温度时是没有粘性的,因此必须对其加热以活化;或者对于在室温时具有足够粘性的胶粘剂而言,纺织品的粘性仅在短时间后就减少,从而纺织品在不损失粘性时不能保存较长时间。这归因于该热溶性胶粘剂对使用的纤维的涂层 (粘料) 具有亲合性,特别是当该热溶性胶粘剂是基于环氧树脂配制的时候,以及也归因于细丝的毛细管效应。这种效应使得涂覆于增强材料表面上的胶粘剂在短时间后向纺织品的内部迁移。其他的以粉末形式应用的纺织品粘合剂在室温时是不具有粘性的,该纺织品粘合剂必须在温度影响下经熔融才能实现层的固定。

[0005] 已知的还有,将可溶于苯乙烯的橡胶或橡胶乳液涂覆于纺织品上,从而赋予纺织品的表面以粘性。

[0006] 由于橡胶在用于制备复合材料的树脂基质中难以溶解,所以橡胶在纤维增强构件中以夹杂物的形式存在。结果是纤维复合材料构件的表面质量差且构件的机械强度值不可忽略地降低了大于 25%。

[0007] 因此本发明的目的是,提供具有粘性表面的纺织品半制品,该纺织品半制品可以长时间储存,并且尽管该纺织品半制品具有粘性,但是尽可能地对由此制备的纤维复合材料构件的强度没有负面影响。

[0008] 根据本发明,所述目的通过权利要求 1 的特征得以实现。在其从属要求中给出了有利的实施方案。

[0009] 在将胶粘剂涂覆于纺织品半制品后通过部分交联胶粘剂的至少一种成分实现了胶粘剂的固定。通过将胶粘剂固定在纺织品半制品的表面上,可以避免胶粘剂进一步进入和 / 或渗入纺织品半制品中,从而在长时间的储存后胶粘剂也几乎完全保留在表面上。

[0010] 在此,胶粘剂的部分交联成分是至少一种含有双键的单体进行部分交联的产物,其中部分交联是通过向半制品表面上输入特定的能量所引发的,从而部分交联可以在将胶粘剂涂覆于半制品之后进行。

[0011] 作为含有双键的单体,使用的是通过环氧树脂和不饱和羧酸的反应制备的偏酯(Partialester)。这具有如下的优势,由双键聚合形成的网络和由存在的环氧基团的后续交联形成的网络之间可以形成分子内连接(所谓的互穿网络)。

[0012] 为了制备偏酯,优选使用双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂和 / 或特别优选使用环氧化的线性酚醛树脂(Novolak)。不饱和羧酸可以选自 C1 ~ C12 羧酸,其中特别优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸,因为它们作为标准化学品可以足量并廉价的提供,并且它们对环氧基团显示出合适的反应性。

[0013] 偏酯有利地通过环氧树脂和丙烯酸或甲基丙烯酸的不完全反应来制备,其中不完全反应可以通过原料的化学计量来控制。该反应记载于公开说明书 DE 10223313 A1 中,其内容在此完全并入本专利申请的公开中作为参考。

[0014] 所述胶粘剂优选还至少含有如下的其他成分:环氧树脂、橡胶组分和引发剂。

[0015] 胶粘剂的优选组分含有:25 ~ 40%的橡胶、5 ~ 10%的环氧树脂、40 ~ 60%的偏酯,基于整个混合物的重量。另外,胶粘剂制剂含有合适的引发剂,该引发剂的浓度通常是 0.2 ~ 3% (特别优选 1 ~ 2%)。此外,所述胶粘剂可以含有常见的添加剂,例如颜料、加工助剂或用来改进表面润湿的添加剂。

[0016] 特别优选的是,引发剂是可以通过紫外光活化的光引发剂或过氧化物,因为由此可以实现了胶粘剂的化学部分交联在一定范围内是可控的。

[0017] 根据现有技术的环氧树脂可以用于根据本发明的纺织品半制品,其中有利的环氧树脂是双酚 A 树脂、双酚 F 树脂、四缩水甘油基二苯氨基甲烷(TGMDA)、三缩水甘油基对氨基苯酚(TGPAP)和 / 或环氧化的线性酚醛树脂。这些环氧树脂的优势在于该环氧树脂与胶粘剂的其他组分是相容的,该环氧树脂具有非常好的机械性能且确保好的粘性。

[0018] 此外,根据本发明的纺织品半制品需要至少一种橡胶组分,该橡胶组分可以是合成橡胶或天然橡胶。特别合适的是平均分子量为 2000 ~ 6000g/mol 的氨基封端和 / 或羧基封端的丁腈橡胶(Hycar CTBN 或 ATBN),优选该丁腈橡胶与分子量为 20000 ~ 2000000g/mol、特别优选 50000 ~ 1000000g/mol 的 NBR 混合,因为 NBR 的粘性最佳以及与环氧树脂的相容性好。通过前述的橡胶组分和环氧树脂的反应(也称作加成),还可以另外优化产物的性能。此外,合适的是分子量为 2000 ~ 10000g/mol 的羧基官能化的丁二烯橡胶,其可以例如通过马来酸酐的均聚反应制备。

[0019] 特别有利的是,用于制备根据本发明的纺织品半制品的胶粘剂在含有环氧树脂的反应树脂混合物中是可膨胀的(quellbar)和 / 或可部分溶解的(anlösbar),因为由此特别地实现了胶粘剂和树脂基质的充分混合。这对于由此制造的构件的最终机械强度是有重要意义的。

[0020] 作为用于制备根据本发明的纺织品半制品的纺织品基底,有利的是单独或组合使用的成层纤维(Gelege)、机织织物(Gewebe)、针织织物(Gewirke)、针织织物(Gestick)和 / 或非织造织物(Vlies)。这些增强材料可以从玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、天然纤维(如亚麻、大麻、剑麻)或玄武岩纤维制备。但是也可以使用现有技术中已知的其他纺织材料和结构。

[0021] 优选通过喷涂胶粘剂的溶液或熔体将胶粘剂施用至纺织品基底上,其中涂覆量为 2 ~ 50g/m²,特别优选为 4 ~ 15g/m²,以实现最佳的胶粘性。

[0022] 本发明的纺织品半制品可以优选用于制备纤维增强塑料 (Kunststoff), 其中在此使用的反应树脂优选含有环氧树脂, 或为环氧树脂。根据本发明的胶粘剂的特别优势在于胶粘剂中含有的环氧基团和所用的反应树脂的环氧基团的化学反应, 以及由该反应得到的纤维复合材料构件的有利的强度性能。

[0023] 室温时根据本发明的纺织品半制品具有在大于 4 个月至几年时间上的稳定的表面粘性。甚至在温度为约 60°C 时, 好的粘性维持了几个星期至几个月。

[0024] 此外, 根据本发明的纺织品半制品具有如下优势: 纺织品增强层可以出色地定位于构件模具中, 并且可以根据需要多次进行重新定位, 从而使得可以制备三维几何复杂的预制品。根据本发明的纺织品半制品特别适合用于在真空灌注方法和树脂注射方法 (例如树脂灌注、树脂传递模塑法等) 中制备纤维增强构件。

[0025] 此外, 根据本发明的纺织品半制品具有如下的优势: 使用的胶粘剂不会明显影响纤维增强构件的机械强度值。

[0026] 所实现的性能使得根据本发明的纺织品半制品可以用于在汽车领域、航空工业、造船 (Boots-und Schiffbau)、运动用品以及风力发电站的转子叶 (Rotorblätter) 领域中制备轻质结构。

[0027] 以下将用两个示例性实施例和三个对比例对本发明进行详细说明。

[0028] 实施例 1

[0029] 胶粘剂的组成:

[0030] -270g 的 Hycar CTBN 1300×13 (Noveon) 与 EPR 0164 (Bakelite AG) 的反应产物

[0031] -80g EPR 0164 (Bakelite AG)

[0032] -200g EPR 05322 (Bakelite AG)

[0033] -439g EPA 03582 (Bakelite AG)

[0034] -15g Genocoure MBF (Rahn AG)

[0035] -15Cab-O-Sil TS 720

[0036] 为了制备根据本发明的纺织品半制品, 将胶粘剂预加热至合适的温度, 并将胶粘剂喷涂至纺织品上。同样也可以的是, 将胶粘剂溶解在丙酮或甲乙酮中, 并且无需预先加热就将胶粘剂涂覆在相关的纺织品上。通过用 $10 \pm 2 \text{ g/m}^2$ 的上述胶粘剂涂覆单向成层纤维 (Gelege) 和通过 UV 辐射进行部分交联, 从而赋予纺织品大于 4 个星期的足够且持久的粘性, 而没有觉察到所述纺织品的机械性能有所降低, 该单向成层纤维由玻璃纤维 (无碱玻璃 (E-Glas); 2400 特) 构成, 并在 90° 方向上含 3% 纬线 (无碱玻璃; 68 特)。另外, 实现了 60°C 时的耐热性。

[0037] 具有胶粘剂和不具有胶粘剂时的机械参数的比较:

[0038] GFK 试样体: 8 层 UD, 具有大约 1190 g/m^2 的单位面积重量

[0039] 试样厚度: 6.1mm; FHG 61 体积%

[0040] 树脂体系: Hexion RIM135/RIMH137

[0041] 根据实施例 1 的具有胶粘剂的试样单面涂覆约 10 g/m^2

[0042] 根据 DIN EN ISO 14125 三点弯曲测试

[0043] 测试方向: 0°

[0044] 冲头半径 R1: 5mm

[0045]	支座半径 R2 :	5mm		
[0046]	测试速度 :	2mm/ 分钟		
[0047]	测试结果 :	弹性模量 [GPa]	Rm [MPa]	
[0048]	试样主体			
[0049]	不具有胶粘剂	48	940	
[0050]	具有胶粘剂	46	920	

[0051] 实施例 2

[0052] 胶粘剂的组成 :

[0053] -100g Hycar CTBN 1300×13 (Noveon)

[0054] -20g Araldite GY 250 (Huntsman)

[0055] -40g EPR 03161 (Bakelite AG)

[0056] -220g EPA 04704 (Bakelite AG)

[0057] -2 重量% MEKP

[0058] -0.15 重量%助催化剂

[0059] 为了制备根据本发明的纺织品半制品,将胶粘剂预加热至合适的温度,并将胶粘剂喷涂至纺织品上。同样也可以的是,将胶粘剂溶解在丙酮或甲乙酮中,并且无需预先加热就将胶粘剂涂覆在相关的纺织品上。通过用 $10+/-2\text{g/m}^2$ 的上述胶粘剂涂覆单向成层纤维和通过在约 90°C 热活化约 30 分钟进行部分交联,从而赋予了纺织品大于 4 个星期的足够且持久的粘性,而没有觉察到所述纺织品的机械性能有所降低,该单向成层纤维由玻璃纤维(无碱玻璃;2400 特)构成,并在 90° 方向上含 3% 纬线(无碱玻璃;68 特)。另外,实现了 60°C 时的耐热性。

[0060] 对比例 A

[0061] 胶粘剂的组成 :

[0062] -2 重量% EPR 5311 (Bakelite AG)

[0063] -86 重量% EPR 5322 (Bakelite AG)

[0064] -12 重量% Hycar CTBN 1300×13 (Noveon)

[0065] 为了制备根据本发明的纺织品半制品,将胶粘剂预加热至合适的温度,并将胶粘剂喷涂至纺织品上。同样也可以的是,将胶粘剂溶解在丙酮或甲乙酮中,并且无需预先加热就将胶粘剂涂覆在相关的纺织品上。用 $10+/-2\text{g/m}^2$ 的上述胶粘剂涂覆单向成层纤维,该单向成层纤维由玻璃纤维(无碱玻璃;2400 特)构成,并在 90° 方向上具有 3% 纬线(无碱玻璃;68 特)。得到的纺织品半制品显示出高的初始粘性。然而,在少于 5 天内胶粘剂渗入至成层纤维中。此外,没有实现 60°C 时的耐热性。

[0066] 对比例 B

[0067] 胶粘剂的组成 :

[0068] -2 重量% BYK 410 (BYK)

[0069] -65 重量% EPR 5322 (Bakelite AG)

[0070] -33 重量% Hycar CTBN 1300×13 (Noveon)

[0071] 为了制备根据本发明的纺织品半制品,将胶粘剂预加热至合适的温度,并将胶粘剂喷涂至纺织品上。同样也可以的是,将胶粘剂溶解在丙酮或甲乙酮中,并且无需预先加热

就将胶粘剂涂覆在相关的纺织品上。用 $10\pm 2\text{g/m}^2$ 的上述胶粘剂涂覆单向成层纤维,该单向成层纤维由玻璃纤维(无碱玻璃;2400特)构成,并在 90° 方向上具有 3% 纬线(无碱玻璃;68特)。得到的纺织品半制品显示出高的初始粘性。然而,在少于 5 天内所述胶粘剂渗入至成层纤维(Gelege)中。一天后已观察到渗入现象。此外,没有实现 60°C 时的耐热性。

[0072] 对比例 C

[0073] 胶粘剂的组成:

[0074] -0.5 重量% EPR 5311(Bakelite AG)

[0075] -79.25 重量% EPR 5322(Bakelite AG)

[0076] -16.25 重量% Hycar CTBN 1300 $\times$ 13(Noveon)

[0077] -2 重量% BYK410(BYK)

[0078] -2 重量% Aerosil A380(Degussa)

[0079] 为了制备根据本发明的纺织品半制品,将胶粘剂预加热至合适的温度,并将胶粘剂喷涂至纺织品上。同样也可以的是,将胶粘剂溶解在丙酮或甲乙酮中,并且无需预先加热就将胶粘剂涂覆在相关的纺织品上。用 $10\pm 2\text{g/m}^2$ 的上述胶粘剂涂覆单向成层纤维,该单向成层纤维由玻璃纤维(无碱玻璃;2400特)构成,并在 90° 方向上具有 3% 纬线(无碱玻璃;68特)。得到的纺织品半制品显示出高的初始粘性。然而,在少于 14 天内所述胶粘剂渗入至成层纤维中。此外,没有实现 60°C 时的耐热性。