



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 018 692 A1** 2006.10.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 018 692.0**

(22) Anmeldetag: **22.04.2005**

(43) Offenlegungstag: **26.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 75/00** (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

**Rische, Thorsten, Dr., 59423 Unna, DE; Kurek,
Gerald, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Meixner,
Jürgen, Dr., 47803 Krefeld, DE; Feller, Thomas,
42659 Solingen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Schlichtezusammensetzung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hydrolyse-stabile Schlichtezusammensetzungen auf Basis von Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyolen, deren Herstellung und Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft hydrolysestabile Schlichtezusammensetzungen auf Basis von Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyolen, deren Herstellung und Verwendung.

Stand der Technik

[0002] Bei der Beschichtung von Glas- und Kohlefasern werden, wie z.B. in der EP-A 792 900 beschrieben, Polyurethan-Polyharnstoff Dispersionen (PUR-Dispersionen) und Vernetzer als Bindemittelkomponenten in der Schlichtezusammensetzung verwendet.

[0003] Nachteilig an den bislang im Stand der Technik beschriebenen Schlichtezusammensetzungen, die sich für die Herstellung von Glas- oder Kohlefasern eignen, ist insbesondere aufgrund der gestiegenen Anforderungsprofile eine unzureichende Hydrolyse- und Glykolysebeständigkeit.

[0004] DE-A 101 22 444 beschreibt hydrolysestabile, ionisch und/oder nichtionisch hydrophilierte Polyurethan-Polyharnstoff-(PUR)-Dispersionen auf Basis von Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen. Die Dispersionen führen auf unterschiedlichsten Substraten in einkomponentigen Beschichtungsmitteln zu hydrolysestabilen, knick- und kratzbeständigen Beschichtungen. Ein Einsatz dieser Dispersionen als Bindemittelkomponente in Schichten ist jedoch nicht beschrieben.

Aufgabenstellung

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung von Glasfaserschichten, die dem oben angeführten Anforderungsprofil, insbesondere in puncto Hydrolyse- und Glykolysebeständigkeit Rechnung tragen.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass wässrige Schichten, die sowohl PUR-Polymere auf Basis von Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen als auch hydrophile, wasserdispergierbare oder in wasserdispergierte blockierte Polyisocyanate als Vernetzer enthalten, eine ausgezeichnete Hydrolyse- und Glykolysestabilität und gleichzeitig die gewünschten Verstärkungseigenschaften der beschichteten Glas- bzw. Kohlefasern im Kunststoffcompound zeigen.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Schlichtezusammensetzungen bestehend aus

- (I) ein oder mehreren wässrigen Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren (PUR-Polymere), die aufgebaut sind aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend
 - I.1) Polyisocyanate,
 - I.2) Mischung aus Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 bis 8 000 g/mol,
 - I.3) niedermolekulare Verbindungen des Molgewichts 62 bis 400 die in Summe über zwei oder mehr Hydroxyl- und/oder Aminogruppen verfügen,
 - I.4) Verbindungen, die über eine Hydroxy- oder Aminogruppe verfügen,
 - I.5) isocyanatreaktive, ionisch oder potentiell ionisch hydrophilisierende Verbindungen,
 - I.6) isocyanatreaktive nichtionisch hydrophilisierenden Verbindungen und
- (II) wasserdispergierbaren, blockierten Polyisocyanaten, deren Isocyanatgruppen zu mindestens 50 % blockiert sind,
- (III) gegebenenfalls weitere in Wasser dispergierbaren, emulgierbaren oder löslichen Polymeren sowie
- (IV) Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Haftvermittler, Gleitmittel, Antistatika, Farbstoffe, Pigmente, Verlaufsmittel, Licht- und Alterungsschutzmittel oder UV-Absorber.

[0008] Geeignete Polyisocyanate der Komponente I.1) sind die dem Fachmann an sich bekannten aromatischen, araliphatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanate einer NCO-Funktionalität von bevorzugt ≥ 2 , welche auch Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Harnstoff-, Oxadiazinon-, Oxazolidinon-, Acylharnstoff- und/oder Carbodiimid-Strukturen aufweisen können. Diese können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0009] Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomereingehalts, Isocyanatome-thyl-1,8-octandiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-

diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder Derivate basierend auf den vorstehend genannten Diisocyanaten mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur mit mehr als 2 NCO Gruppen wie sie beispielhaft in J. Prakt. Chem. 336 (1994) S. 185–200 beschrieben werden.

[0010] Als Beispiel für ein nicht-modifiziertes Polyisocyanat mit mehr als 2 NCO-Gruppen pro Molekül sei z.B. 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) genannt.

[0011] Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

[0012] Besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, den isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane sowie deren Mischungen.

[0013] Die PUR-Polymere (I) enthalten als Komponente I.2) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen. Der Anteil der Polycarbonatpolyole in der Mischung liegt zwischen 20 und 80 Gew.%, der Anteil an Polytetramethylenglykolpolyole liegt zwischen 80 und 20 Gew.%. Bevorzugt ist ein Anteil von 30 bis 75 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und ein Anteil von 25 bis 70 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 35 bis 70 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und ein Anteil von 30 bis 65 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen, jeweils mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozente der Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyole 100 % ergibt.

[0014] Die unter I.2) genannten Polyole weisen eine OH-Funktionalität von mindestens 1,8 bis 4 auf. Bevorzugt verwendet werden Polyole in einem mittleren Molgewichtsbereich von 200 bis 8000 mit einer OH-Funktionalität von 2 bis 3. Besonders bevorzugt sind Polyole mit mittleren Molekulargewichtsbereichen von 200 bis 3000.

[0015] Geeignete Polytetramethylenglykolpolyole sind Polytetramethylenglykolpolyether, die z.B. über Polymerisation von Tetrahydrofuran durch kationische Ringöffnung hergestellt werden können.

[0016] Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonatpolyole entsprechend der Definition der Komponente I.2) sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Diolen erhältlich.

[0017] Als derartige Dirole kommen z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A aber auch Lacton-modifizierte Dirole in Frage. Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, besonders bevorzugt solche Derivate, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, wie Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z.B. aus der DE-A 15 70 540 bekannt. Auch die in der DE-A 37 17 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdirole können eingesetzt werden.

[0018] Die Hydroxylpolycarbonate sind bevorzugt linear, können jedoch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit oder Methylglykosid und 1,3,4,6-Dianhydrohexite.

[0019] Die zum Aufbau der Polyurethanharze eingesetzten niedermolekularen Polyole I.3) bewirken in der Regel eine Versteifung und oder eine Verzweigung der Polymerkette. Das Molekulargewicht liegt bevorzugt zwischen 62 und 200. Geeignete Polyole können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Genannt seien hier beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Hydrochinondihydroxyethyl ether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) sowie deren Mischungen, sowie Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Auch Esterdirole wie z.B. δ -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-(β -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäurebis(β -hydroxyethyl)-ester können verwendet werden.

[0020] Di- oder Polyamine sowie Hydrazide können ebenfalls als I.3) eingesetzt werden, z.B. Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Dimethylethyldiamin, Hydrazin oder Adipinsäuredihydrazid.

[0021] Als I.3) kommen prinzipiell auch Verbindungen in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wie Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen, oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-Methylaminopropan, 3-Amino-1-Ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diethanolamin. Im Falle der Verwendung zur Herstellung der PUR-Dispersion (I) werden diese als Kettenverlängerer und im Falle der Verwendung zur Herstellung der PUR-Dispersion (II) als Kettenterminierung eingesetzt.

[0022] Das Polyurethanharz kann auch gegebenenfalls Bausteine I.4) enthalten, die sich jeweils an den Kettenenden befinden und diese abschließen. Diese Bausteine leiten sich zum einen von monofunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Verbindungen ab, wie Monoaminen, insbesondere mono-sekundären Aminen oder Monoalkoholen. Genannt seien hier beispielsweise: Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykol-monobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketime von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin und dergleichen.

[0023] Unter ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilisierenden Verbindungen I.5) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe sowie mindestens eine Funktionalität, wie z.B. $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ (Y beispielsweise = H, NH_4^+ , Metallkation), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ (R = H, Alkyl, Aryl), aufweisen, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ, positiv oder neutral geladen sein kann. Bevorzugte isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- oder Aminogruppen.

[0024] Geeignete ionisch oder potentiell ionisch hydrophilisierende Verbindungen entsprechend der Definition der Komponente I.5) sind z.B. Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren oder Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Amino-ethyl)- β -alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- β -ethylsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfid an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO_3 , z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III) sowie Verbindungen, die in kationische Gruppen überführbare, z.B. Amin-basierende, Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten enthalten. Weiterhin kann Cyclohexylaminopropansulfonsäure (CAPS) wie z.B. in der WO-A 01/88006 als Verbindung entsprechend der Definition der Komponente I.5) verwendet werden.

[0025] Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen I.5) sind solche, die über Carboxyl- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen. Besonders bevorzugte ionische Verbindungen I.5) sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)- β -alanin, der 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) sowie der Dimethylolpropionsäure.

[0026] Geeignete nichtionisch hydrophilisierende Verbindungen entsprechend der Definition der Komponente I.6) sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind.

[0027] Nichtionisch hydrophilisierende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralko-

hole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31–38).

[0028] Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische -Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

[0029] Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

[0030] Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0031] Für die PUR-Polymere (I) werden bevorzugt eine Kombination aus ionischen und nicht-ionischen Hydrophilierungsmitteln entsprechend den Definitionen der Komponenten I.5) und I.6) verwendet. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus nichtionischen und anionischen Hydrophilierungsmitteln.

[0032] Bevorzugt werden 5 bis 45 Gew.-% Komponente I.1), 50 bis 90 Gew.-% Komponente I.2), 1 bis 30 Gew.-% der Summe von Verbindungen I.3) und I.4), maximal bis 12 Gew.-% Komponente I.5), maximal bis 15 Gew.-% Komponente I.6) eingesetzt, wobei die Summe von I.5) und I.6) 0,1 bis 27 Gew.-% beträgt und sich die Summe aller Komponenten zu 100 Gew.-% addiert.

[0033] Besonders bevorzugt werden 10 bis 40 Gew.-% Komponente I.1), 60 bis 85 Gew.-% Komponente I.2), 1 bis 25 Gew.-% der Summe von Verbindungen I.3) und I.4), maximal bis 10 Gew.-% Komponente I.5), maximal bis 10 Gew.-% Komponente I.6) eingesetzt, wobei die Summe von I.5) und I.6) 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt und sich die Summe aller Komponenten zu 100 Gew.-% addiert.

[0034] Ganz besonders bevorzugt werden 15 bis 40 Gew.-% Komponente I.1), 60 bis 82 Gew.-% Komponente I.2), 1 bis 20 Gew.-% der Summe von Verbindungen I.3), maximal bis 8 Gew.-% Komponente I.5), maximal bis 10 Gew.-% Komponente I.6) eingesetzt, wobei die Summe von I.5) und I.6) 0,1 bis 18 Gew.-% beträgt und sich die Summe aller Komponenten zu 100 Gew.-% addiert.

[0035] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten PUR-Polymere (I), die in Form ihrer wässrigen PUR-Dispersion (I) eingesetzt werden.

[0036] Das Verfahren zur Herstellung der wässrigen PUR-Dispersion (I) kann in einer oder mehreren Stufen in homogener oder bei mehrstufiger Umsetzung, teilweise in disperser Phase durchgeführt werden. Nach vollständig oder teilweise durchgeführter Polyaddition aus I.1)–I.6) erfolgt ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungsschritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperser Phase.

[0037] Zur Herstellung der wässrigen PUR-Dispersionen (I) können alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wie z. B. Prepolymer-Mischverfahren, Acetonverfahren oder Schmelzdipergierverfahren verwendet werden. Bevorzugt wird die PUR-Dispersion (I) nach dem Aceton-Verfahren hergestellt.

[0038] Für die Herstellung der PUR-Dispersion (I) nach dem Aceton-Verfahren werden üblicherweise die Bestandteile I.2) bis I.6), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen dürfen und die Polyisocyanatkomponente I.1) zur Herstellung eines isocyanatfunktionellen Polyurethan-Prepolymers ganz oder teil-

weise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren aber gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt und auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C aufgeheizt. Zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion können die in der Polyurethan-Chemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt ist Dibutylzinn-dilaurat.

[0039] Geeignete Lösungsmittel sind die üblichen aliphatischen, ketofunktionellen Lösemittel wie z.B. Aceton, Butanon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und Butanon.

[0040] Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile von I.1)–I.6) zudosiert.

[0041] Bei der Herstellung des Polyurethan-Prepolymeren beträgt das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen 1,0 bis 3,5, bevorzugt 1,1 bis 3,0, besonders bevorzugt 1,1 bis 2,5.

[0042] Die Umsetzung der Komponenten I.1)–I.6) zum Prepolymer erfolgt teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Es werden so Polyurethan-Prepolymere, die freie Isocyanatgruppen enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

[0043] Nach oder während der Herstellung der Polyurethan-Prepolymere erfolgt, falls dies noch nicht in den Ausgangsmolekülen durchgeführt wurde, die teilweise oder vollständige Salzbildung der anionisch und/oder kationisch dispergierend wirkenden Gruppen. Im Falle anionischer Gruppen werden dazu Basen wie tertiäre Amine, z.B. Trialkylamine mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest eingesetzt. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Tripropylamin und Diisopropylethylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Als Neutralisationsmittel sind gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie Ammoniak oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar. Bevorzugt sind Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin.

[0044] Die Stoffmenge der Basen liegt zwischen 50 und 100 %, bevorzugt zwischen 70 und 100 % der Stoffmenge der anionischen Gruppen. Im Falle kationischer Gruppen werden Schwefelsäuredimethylester oder Bernsteinsäure eingesetzt. Werden nur nichtionisch hydrophilierte Verbindungen I.6) mit Ethergruppen verwendet, entfällt der Neutralisationsschritt. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, in dem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

[0045] Im Anschluss wird in einem weiteren Verfahrensschritt, falls noch nicht oder nur teilweise geschehen das erhaltene Prepolymer mit Hilfe von aliphatischen Ketonen wie Aceton oder Butanon gelöst.

[0046] Anschließend werden mögliche NH₂- und/oder NH-funktionelle Komponenten mit den noch verbliebenen Isocyanatgruppen umgesetzt. Diese Kettenverlängerung/-terminierung kann dabei entweder in Lösungsmittel vor dem Dispergieren, während des Dispergierens oder in Wasser nach dem Dispergieren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Kettenverlängerung vor der Dispergierung in Wasser durchgeführt.

[0047] Werden zur Kettenverlängerung Verbindungen entsprechend der Definition von I.5) mit NH₂- oder NH-Gruppen eingesetzt, erfolgt die Kettenverlängerung der Prepolymere bevorzugt vor der Dispergierung.

[0048] Der Kettenverlängerungsgrad, also das Äquivalentverhältnis von NCO-reaktiven Gruppen der zur Kettenverlängerung eingesetzten Verbindungen zu freien NCO-Gruppen des Prepolymers liegt zwischen 40 bis 150 %, bevorzugt zwischen 70 bis 120 %, besonders bevorzugt zwischen 80 bis 120 %.

[0049] Die aminischen Komponenten [I.3), I.4), I.5)] können gegebenenfalls in wasser- oder lösemittelverdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden, wobei grundsätzlich jede Reihenfolge der Zugabe möglich ist.

[0050] Wenn Wasser oder organische Lösemittel als Verdünnungsmittel mitverwendet werden so beträgt der Verdünnungsmittelgehalt bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%.

[0051] Die Herstellung der PUR-Dispersion (I) aus den Prepolymeren erfolgt im Anschluss an die Kettenverlängerung. Dazu wird das gelöste und kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegebenenfalls unter starker

Scherung, wie z.B. starkem Rühren, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder es wird umgekehrt das Dispergierwasser zu den Prepolymerlösungen gerührt. Bevorzugt wird das Wasser in das gelöste Prepolymer gegeben.

[0052] Das in den Dispersionen nach dem Dispergierschritt noch enthaltene Lösemittel wird üblicherweise anschließend destillativ entfernt. Eine Entfernung bereits während der Dispergierung ist ebenfalls möglich.

[0053] Je nach Neutralisationsgrad und Gehalt ionischer Gruppen kann die Dispersion sehr feinteilig eingestellt werden, so dass sie praktisch das Aussehen einer Lösung hat, aber auch sehr grobteilige Einstellungen sind möglich, die ebenfalls ausreichend stabil sind.

[0054] Der Feststoffgehalt der PUR-Dispersion (I) liegt zwischen 25 bis 65 %, bevorzugt 30 bis 60 % und besonders bevorzugt zwischen 40 bis 60 %.

[0055] Weiterhin ist es möglich, die wässrigen PUR-Dispersionen (I) durch Polyacrylate zu modifizieren. Hierzu wird in diesen Polyurethan-Dispersionen eine Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. Estern aus (Meth)acrylsäure und Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, Styrol, Vinylestern oder Butadien durchgeführt.

[0056] Die PUR-Dispersionen (I) können als Komponente I.7) Antioxidantien und/oder Lichtschutzmittel und/oder andere Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

[0057] Als Lichtschutzmittel und Antioxidantien I.7) werden bevorzugt sterisch gehinderte Phenole (phenolische Antioxidantien) und/oder sterisch gehinderte Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethylenpiperidin (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS-Lichtschutzmittel) eingesetzt. Darüber hinaus können alle für PUR-Dispersionen bekannte Hilfs- und Zusatzmittel, wie beispielsweise Emulgatoren, Entschäumer, Verdicker, in den PUR-Dispersionen enthalten sein. Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton-, Asbest-Dispersionen in die PUR-Dispersionen eingearbeitet werden.

[0058] Als Vernetzer II) werden wasserdispergierbare bzw. Wasserlösliche, blockierte Polyisocyanate verwendet. Die wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen blockierten Polyisocyanate II) sind aufgebaut aus:

- A) mindestens einem Polyisocyanat mit aliphatisch, cycloaliphatisch araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen,
- B) mindestens einer ionischen oder potentiell ionischen und/oder nichtionischen Verbindung,
- C) mindestens einem Blockierungsmittel,
- D) gegebenenfalls einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Mono- bzw. Polyaminen mit 1 bis 4 Aminogruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 300,
- E) gegebenenfalls einem oder mehreren mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 Hydroxylgruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 250 und
- F) gegebenenfalls Stabilisierungsmittel und andere Hilfsstoffe sowie
- G) gegebenenfalls Lösemittel.

[0059] Bevorzugt enthalten die wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen blockierten Polyisocyanate II) 20 bis 80 Gew.-% der Komponente A), 1 bis 40 Gew.-% der Komponente B), 15 bis 60 Gew.-% der Komponente C) 0 bis 15 Gew.-% der Komponente D), 0 bis 15 Gew.-% der Komponente E) 0 bis 15 Gew.-% der Komponente F) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente G), wobei die Summe aus A bis G) sich zu 100 Gew.-% addiert.

[0060] Besonders bevorzugt enthalten die wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen blockierten Polyisocyanate II) 25 bis 75 Gew.-% der Komponente A), 1 bis 35 Gew.-% der Komponente B), 20 bis 50 Gew.-% der Komponente C), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente D), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente E), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente F) und 0 bis 15 Gew.-% der Komponente G) wobei die Summe aus A bis G) sich zu 100 Gew.-% addiert.

[0061] Ganz besonders bevorzugt enthalten die wasserdispergierbaren bzw. blockierten Polyisocyanate II) 30 bis 70 Gew.-% der Komponente A) 5 bis 30 Gew.-% der Komponente B), 25 bis 45 Gew.-% der Komponente C), 0 bis 5 Gew.-% der Komponente D), 0 bis 5 Gew.-% der Komponente E), 0 bis 5 Gew.-% der Komponente F) und 0 bis 10 Gew.-% der Komponente G), wobei die Summe aus A bis G) sich zu 100 Gew.-% addiert.

[0062] Die wasserdispergierbaren, blockierten Polyisocyanate II) können in den erfindungsgemäßen Schichten als wässrige Lösung oder Dispersion verwendet werden. Die Lösung oder Dispersion der Polyisocyanate

II) weist einen Festkörpergehalt zwischen 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-% auf und der Anteil von G) an der Gesamtzusammensetzung ist bevorzugt kleiner 15 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt kleiner 5 Gew.-%.

[0063] Die blockierten Polyisocyanate II) weisen eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,3 bis 4,5, einen Gehalt an Isocyanatgruppen (unblockiert und blockiert) von 5,0 bis 27,0 Gew.-%, bevorzugt von 14,0 bis 24,0 Gew.-% und einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Die Isocyanatgruppen der Polyisocyanate A) der wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen blockierten Polyisocyanate II) liegen zu mindestens 50 %, bevorzugt zu mindestens 60 % und besonders bevorzugt zu mindestens 70 % in blockierter Form vor.

[0064] Geeignete Polyisocyanate A) sind durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) Seite 185–200 beispielhaft beschrieben sind.

[0065] Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der Polyisocyanate A) sind solche, die unter Komponente I.1) genannt sind.

[0066] Bevorzugt handelt es sich bei der Ausgangskomponenten A) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

[0067] Besonders bevorzugte Ausgangskomponenten A) sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit Isocyanurat und/oder Biuretstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

[0068] Geeignete Verbindungen für die Komponente B) sind ionische oder potentiell ionische und/oder nichtionische Verbindungen wie sie bereits unter Komponente I.5) und I.6) beschrieben sind.

[0069] Bevorzugte nichtionische Hydrophilierungsmittel sind Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, bei denen es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen, handelt. Besonders bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0070] Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen B) sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen. Besonders bevorzugte ionische Verbindungen B) sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)- β -alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, des Hydrophilierungsmittels gemäß Beispiel 1 der EP-A 0 916 647 sowie der Dimethylolpropionsäure.

[0071] Die Komponente B) ist bevorzugt eine Kombination aus nichtionischen und ionischen Hydrophilierungsmitteln. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus nichtionischen und anionischen Hydrophilierungsmitteln.

[0072] Als Blockierungsmittel C) seien genannt: Alkohole, Lactame, Oxime, Malonester, Alkylacetoacetate, Triazole, Phenole, Imidazole, Pyrazole sowie Amine, wie z.B. Butanonoxim, Diisopropylamin, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol, Malonsäurediethylester, Acetessigester, Acetonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol, ϵ -Caprolactam, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-(Iso)propyl-, N-n-Butyl-, N-iso-Butyl-, N-tert.-Butyl-benzylamin oder 1,1-Dimethylbenzylamin, N-Alkyl-N-1,1-Dimethylmethylphenylamin, Addukte von Benzylamin an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen wie Malonsäureestern, N,N-Dimethylaminopropylbenzylamin und andere tertiäre Aminogruppen enthaltende gegebenenfalls substituierte Benzylamine und/oder Dibenzylamin, oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel. Bevorzugte sind ϵ -Caprolactam, Butanonoxim, N-tert.-Butyl-benzylamin, Diisopropylamin und 3,5-Dimethylpyrazol. Besonders bevorzugt sind ϵ -Caprolactam und Butanonoxim.

[0073] Als Komponente D) kommen mono-, di-, tri-, und/oder tetra-aminofunktionelle Substanzen des Molekulargewichtsbereichs bis 300 in Betracht, wie z.B. Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,3-, 1,4- und 1,6-Diaminohexan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminoethyl-cyclohexan (IP-

DA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,4- und 2,6-Diamino-1-methyl-cyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 1,4-Bis-(2-amino-prop-2-yl)-cyclohexan oder Gemische dieser Verbindungen Bei der Komponente E) handelt es sich um mono-, di-, tri- und/oder tetra-hydroxyfunktionelle Substanzen des Molekulargewichts bis 250, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiole, Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolpropan, die isomeren Hexantriöle, Pentaerythrit oder Gemische dieser Verbindungen.

[0074] Die wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen blockierten Polyisocyanate II) können gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel bzw. Stabilisierungsmittelgemisch F), enthalten. Geeignete Verbindungen F) sind z.B. Antioxidantien wie 2,6-Ditert-butyl-4-methylphenol, UV-Absorber vom Typ 2-Hydroxyphenyl-benzotriazol oder Lichtschutzmittel vom Typ der HALS-Verbindungen oder andere handelsübliche Stabilisierungsmittel, wie sie beispielsweise in „Lichtschutzmittel für Lacke“ (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996,) und „Stabilization of Polymeric Materials“ (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, S. 181–213) beschrieben sind.

[0075] Als organische Lösemittel G) geeignet sind die an sich üblichen Lacklösemittel. Bevorzugte Lösemittel sind Aceton, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Xylol, Toluol, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind sowie N-Methylpyrrolidon. Besonders bevorzugt sind Aceton, 2-Butanon und N-Methylpyrrolidon.

[0076] Die Herstellung der wasserdispergierbaren blockierten Polyisocyanate II) kann nach bekannten Methoden des Standes der Technik (z.B. in der DE-A 2 456 469, Spalte 7–8, Beispiel 1–5 und DE-A 2 853 937 S. 21–26, Beispiel 1–9) erfolgen.

[0077] Für die Herstellung der wässrigen Lösung oder Dispersion enthaltend die wasserdispergierbaren blockierten Polyisocyanate II) werden im Allgemeinen solche Mengen an Wasser eingesetzt, dass die resultierenden Dispersionen bzw. Lösungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% aufweisen.

[0078] Beispiele für Komponente III) sind Polyesterpolymere, Polyurethane, Acrylpolymere, Vinylpolymere wie Polyvinylacetat, Polyurethandispersionen, Polyacrylatdispersionen, Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen, Polyvinylether- bzw. Polyvinylesterdispersionen, Polystyrol- bzw. Polyacrylnitrildispersionen.

[0079] Als Komponente IV) werden den Schlichtezusammensetzungen Hilfs- und Zusatzstoffe zugegeben. Dies können Haftvermittler, Gleitmittel, Antistatika aber auch die dem Fachmann an sich gut bekannten Lackadditive wie Farbstoffe, Pigmente, Verlaufshilfsmittel, Licht- und Alterungsschutzmittel sowie UV-Absorber sein.

[0080] Als Haftvermittler können die bekannten Silan-Haftvermittler wie 3-Aminopropyltrimethoxy- bzw. -trietoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan eingesetzt werden. Die Konzentration der Silanhaftvermittler in den erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen beträgt bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,85 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Schlichtezusammensetzung.

[0081] Ferner können die erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen ein oder mehrere nichtionische und/oder ionische Gleitmittel als Teil von Komponente IV) enthalten, wie Polyalkylenglykolether von Fettalkoholen oder Fettaminen, Polyalkylenglykolether und Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Polyalkylenglykole, höhere Fettsäureamide mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen von Polyalkylenglykolen und/oder Alkylaminen, quartäre Stickstoffverbindungen, z.B. ethoxylierte Imidazoliumsalze, Mineralöle und Wachse Die Gleitmittel werden bevorzugt in einer Gesamtkonzentration von 0,05 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Schlichtezusammensetzung, eingesetzt.

[0082] Die erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen können auch ein oder mehrere Antistatika enthalten. Beispielsweise sind zu nennen Lithiumchlorid, Ammoniumchlorid, Cr-III-Salze, organische Titanverbindungen, Arylalkylsulfate- oder Sulfonate, Arylpolyglykolethersulfonate oder quartäre Stickstoffverbindungen. Die Antistatika werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01 bis 0,8 Gew.-% eingesetzt.

[0083] Die Herstellung der Schlichtezusammensetzungen kann nach den an sich bekannten Methoden erfolgen. Bevorzugt wird in einem geeigneten Mischbehälter Wasser vorgelegt und unter Rühren das Bindemittel,

der Härter und anschließend das Gleitmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel aus Komponente IV) zugesetzt. Danach wird der pH-Wert auf 5–7 eingestellt und ein Hydrolysat eines Haftvermittlers aus Komponente IV) zugesetzt. Nach einer weiteren Rührzeit von 15 Minuten ist die Schlichtezusammensetzung gebrauchsfertig und kann gegebenenfalls nach pH-Wert Anpassung appliziert werden.

[0084] Die Schlichtenzusammensetzungen können über beliebige Methoden, beispielsweise mittels Sprüh- oder Walzapplikatoren auf ein geeignetes Substrat appliziert und ausgehärtet werden.

[0085] Für die beschichteten Glasfasern sind sowohl die für die Glasseidenfabrikation verwendeten, bekannten Glastypeen wie E-, A-, C-, und S- Glas nach DIN 1259-1 als auch die anderen an sich bekannten Erzeugnisse der Glasfaserhersteller geeignet. Unter den genannten Glastypeen für die Herstellung von Endlosglasfasern besitzen die E-Glasfasern aufgrund ihrer Alkalifreiheit, hohen Zugfestigkeit und hohen Elastizitätsmodul die größte Bedeutung für die Verstärkung von Kunststoffen.

[0086] Das Verfahren zur Herstellung, das Verfahren der Beschichtung und die Nachbearbeitung der Glasfasern ist bekannt und beispielsweise in K.L. Loewenstein „The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres“, Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben.

Ausführungsbeispiel

[0087] Soweit nicht abweichend angegeben sind alle Prozentangaben als Gewichtsprozent zu verstehen.

Verwendete Substanzen und Abkürzungen:

Diaminosulfonat:	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45 %ig in Wasser)
Desmophen® 2020:	Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer AG, Leverkusen, DE)
PolyTHF® 2000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
PolyTHF® 1000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 112 mg KOH/g, zahlenmittleres zahlenmittleres Molekulargewicht 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
Polyether LB 25:	(monofunktionaler Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g (Bayer AG, Leverkusen, DE)
KV	1386 40%ige wässrige Lösung des Na-Salzes von N-β-Aminoethyl)-β-alanin (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

[0088] Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251.

[0089] NCO-Gehalte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN-EN ISO 11909 bestimmt.

Vernetzerdispersion (Komponente II):

[0090] 147,4 g eines biuretgruppen-haltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 23,0 % wurden mit 39,2 g Polyether LB 25 (monofunktionaler Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) 30 min bei 100°C gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 20 min 493,0 g Caprolactam unter Rühren so zugegeben, dass die Temperatur des Gemisches 110°C nicht überschritt. Es wurde solange bei 110°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert erreicht war. Danach wurde auf 90°C abgekühlt und innerhalb von 2 min eine Mischung aus 152,5 des hydrophilierungsmittels KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, DE) und 235,0 g Wasser zudosiert. Im Anschluss daran erfolgte die Dispergierung durch Zugabe von 3325,1 g Wasser.

[0091] Nach einer Nachrührzeit von 2 h wurde eine lagerstabile wässrige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30,0 % erhalten.

Beispiel 1: Vergleichsbeispiel PUR-Dispersion (Komponente n

[0092] 1530,0 g eines difunktionalen Polyesterpolyols auf Basis Adipinsäure und Hexandiol (mittleres Molekulargewicht 1700 g/mol, OHZ = ca. 66 mg KOH/g Substanz) und 67,50 g wurde auf 65°C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 65°C innerhalb von 5 min 455,1 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei

100°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert von 4,6 % erreicht wurde. Das fertige Prepolymer wurde mit 2781 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 139,1 g Isophoromdiamin und 247,2 g Aceton innerhalb von 10 min zudosiert. Anschließend wird eine Lösung aus 46,0 g Diaminosulfonat, 4,80 Hydrazinhydrat und 239,1 g Wasser innerhalb von 5 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Anschließend wurde innerhalb von 10 min durch Zugabe von 3057 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile PUR-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 40,1 % und einer Teilchengröße von 207 nm erhalten.

Beispiel 2: PUR-Dispersion (Komponente I)

[0093] 144,5 g Desmophen® 2020, 188,3 g PolyTHF® 2000, 71,3 g PolyTHF® 1000 und 13,5 g Polyether LB 25 wurden auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 70°C innerhalb von 5 min ein Gemisch aus 59,8 g Hexamethylendiisocyanat und 45,2 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange unter Rückfluss gerührt bis der theoretische NCO-Wert erreicht war. Das fertige Prepolymer wurde mit 1040 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 1,8 g Hydrazinhydrat, 9,18 g Diaminosulfonat und 41,9 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 10 min. Nach Zugabe einer Lösung aus 21,3 g Isophorondiamin und 106,8 g Wasser wurde innerhalb von 10 min durch Zugabe von 395 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 50,0 % erhalten.

Anwendungsbeispiele

[0094] Tabelle 1 gibt die Schlichtezusammensetzungen im einzelnen wieder. Die Herstellung der Zusammensetzungen wurde wie folgt durchgeführt: in einem Mischbehälter wurde die Hälfte der angegebenen Wassermenge vorgelegt und unter Rühren nacheinander die erfindungsgemäßen PUR-Dispersionen, filmbildende Harze, Vernetzerdispersion und Gleitmittel (Breox® 50-A 140, BP-Chemicals, GB) zugesetzt. Danach wurde der pH-Wert mit Essigsäure auf 5–7 eingestellt und ein nach Angaben des Herstellers hergestelltes Hydrolysat aus 3-Aminopropyl-triethoxysilan (A1100, UCC, New York, USA) als wässrige Haftvermittlerlösung zugesetzt. Nach einer weiteren Rührzeit von 15 Minuten war die Schlichte gebrauchsfertig.

[0095] Anschließend wurde gegebenenfalls nach Anpassung des pH-Wertes auf 5–7 die Schlichtezusammensetzungen auf Glasfasern appliziert. Die so beschichteten Glasfasern wurden anschließend geschnitten und getrocknet.

	Schlichte 1 Vergleich	Schlichte 2 Vergleich	Schlichte 3 Vergleich	Schlichte 4	Schlichte 5
Wasser	42,0 kg	42,0 kg	44,3 kg	44,3 kg	44,3 kg
PUR-Dispersion	11,5 kg	11,5 kg	9,2 kg	9,2 kg	9,2 kg
	Beispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 2
Vernetzerdispersion	1,5 kg	3,0 kg	0 kg	1,5 kg	3,0 kg
Haftvermittler	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg
Gleitmittel	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg
Wasser	44,0 kg	42,5 kg	45,5 kg	44,0 kg	42,5 kg
Gesamt	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg
Die mit der jeweiligen Schichten hergestellten, geschnittenen und getrockneten Glasfasern wurden in PA 6 eincompoundiert (Anteil 30 %) und den folgenden physikalischen Eigenschaften bestimmt					
Zugfestigkeit	187	188	187	189	187
Biegefestigkeit	184	185	185	186	185
Schlagzähigkeit vor Glykollagerung	74	78	77	82	82
Schlagzähigkeit nach Glykollagerung *	38	40	41	45	46
Schlagzähigkeit nach Lagerung unter Hydrolysebedingungen **	43	41	47	68	74

• * 150 h Lagerung bei 135 °C/2bar in Glykol/Wasser 1/1

• ** 10 Wochen bei 70 °C, 95 % Luftfeuchtigkeit

[0096] Die ermittelten Schlagzähigkeiten nach Lagerung in Glykol/Wasser belegen, dass die mit den erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen beschichteten Glasfasern einen signifikant geringeren Abfall der Schlagzähigkeitswerte aufweisen und damit wesentlich hydrolyse- bzw. glykolysestabiler sind.

Patentansprüche

1. Schlichtezusammensetzungen bestehend aus

(I) ein oder mehreren wässrigen Polyurethan-Polyharnstoff-Polymeren (PUR-Polymere), die aufgebaut sind aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend

I.1) Polyisocyanate,

I.2) Mischung aus Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 bis 8 000 g/mol,

I.3) niedermolekulare Verbindungen des Molgewichts 62 bis 400 die in Summe über zwei oder mehr Hydroxyl- und/oder Aminogruppen verfügen,

I.4) Verbindungen, die über eine Hydroxy- oder Aminogruppe verfügen,

I.5) isocyanatreaktive, ionisch oder potentiell ionisch hydrophilisierende Verbindungen,

I.6) isocyanatreaktive nichtionisch hydrophilisierenden Verbindungen und

(II) wasserdispersierbaren, blockierten Polyisocyanaten, deren Isocyanatgruppen zu mindestens 50 % blockiert sind,

(III) gegebenenfalls weitere in Wasser dispersierbaren, emulgierbaren oder löslichen Polymeren sowie

(IV) Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Haftvermittler, Gleitmittel, Antistatika, Farbstoffe, Pigmente, Verlaufsmittel, Licht- und Alterungsschutzmittel oder UV-Absorber.

2. Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere (I) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen enthalten, wobei der Anteil der Polycarbonatpolyole in der Mischung zwischen 20 und 80 Gew.% und der Anteil an Polytetramethylenglykolpolyole zwischen 80 und 20 Gew.% liegt.

3. Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere (I) eine Kombination aus den Komponenten I.5) und I.6) enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung der Schlichtezusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Mischbehälter Wasser vorgelegt und unter Rühren das Bindemittel (I), der Härter (II) und anschließend das Gleitmittel (IV) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel aus Komponente IV) zugesetzt werden, danach der pH-Wert (20°C) auf 5 bis 7 eingestellt und ein Hydrolysat eines Haftvermittlers aus Komponente IV) zugesetzt wird.
5. Verwendung der Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von beschichteten Glas- und Kohlefasern.
6. Glasfaser beschichtet mit Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1.
7. Kohlefaser beschichtet mit Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen