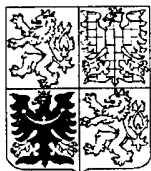


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.12.1990**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.12.1989**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1989/454716**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(21) Číslo dokumentu:
1990 - 6484

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 08 J 5/08
C 08 J 5/10

/(C 08 L 23:02)

(71) Přihlašovatel:
UNION CARBIDE CHEMICALS AND
PLASTICS COMPANY INC., Danbury, CT,
US;

(72) Původce:
Guillet Antoine, Divonne-Les-Bains, FR;
Osterholtz Fred D., Pleasantville, NY, US;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Praha 1, 110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Kompozitní materiál zpevněný skleněnými
vlákny a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Kompozitní materiál zpevněný skleněnými vlákny obsahuje polyolefinovou matici a skleněná vlákna v ní rozptýlená. Tato skleněná vlákna jsou vázána k polyolefinové matici reakčním produktem silanové kompozice obsahující silanové molekuly, které mají aminové funkční skupiny, a silanové molekuly, které mají ethylenicky nenasycené funkční skupiny, s vláknovazebním prostředkem. Prostředek obsahuje (a) od 0,05 % do 15 % hmotn. polymerizovatelné nenasycené organické sloučeniny, která má alespoň 2 polymerizovatelné nenasycené skupiny, a (b) od 0,05 % až 5 % hmotn. nenasyceného hydrolyzovatelného silanu s vinylovými skupinami schopnými polymerace, a dále případně (c) v množství od 0,0025 % do 2,5 % hmotn. látky poskytující volné radikály. Hmotnostní procenta složek (a) až (c) jsou vztahena na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken. Při způsobu výroby tohoto kompozitního materiálu se skleněná vlákna upraví uvedenou silanovou kompozicí, potom se mísí s polyolefinovým polymerem a vláknovazebním prostředkem, v této kompozici se generují volné radikály a výsledná kompozice se vystaví podmínkám k vytvoření požadovaného kompozitního materiálu.

CZ 1990 - 6484 A3

Kompozitní materiál zpevněný skleněnými vlákny a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká kompozitního materiálu zpevněného skleněnými vlákny a způsobu výroby tohoto kompozitního materiálu. Zejména je tento vynález zaměřen na silanovou úpravu skleněných vláken, pomocí které se podpoří zvýšení rázové houževnatosti takto získaného kompozitního materiálu.

Dosavadní stav techniky

Z dosavadního stavu techniky jsou známy postupy výroby kompozitních materiálů vyztužením plastických materiálů sklem nebo jinými vlákny. Mezi plastické materiály, které mohou být vyztuženy tímto způsobem patří polyamidy, termoplastické polyestery, termosetové pryskyřice a polyolefiny.

Kompozitní materiály s polyolefinovou matricí a s vyztužením skleněnými vlákny mají špatné mechanické vlastnosti ve srovnání s podobnými materiály, které používají jiné druhy matricí z plastových materiálů. Tyto špatné mechanické vlastnosti mohou být přisouzeny vnitřní slabosti adheze mezi polyolefinovou matricí a skleněným vláknem. Polyolefiny a zejména polypropylen mají extrémně nízkou polaritu a tak jejich adheze k jiným materiálům je velmi chabá. Například je dobře známo z průmyslové praxe, že žádná barva nebo těsnicí materiál nepřilne k polypropylenovému povrchu bez předběžné úpravy tohoto povrchu.

Až dosud bylo učiněno mnoho pokusů jak dosáhnout zlepšení těchto vlastností v případě polyolefinových materiálu vyztužených skleněnými vlákny modifikováním povrchu skleněného vlákna a/nebo polyolefinu. Například je možno uvést patent Spojených států amerických č. 4 451 592, ve kterém se popisuje úprava skleněného vlákna směsí aminosilanu a karboxylovaného filmotvorného materiálu na bázi polyolefin/latex, současně s úpravou polyolefinu karboxylovou kyselinou, například použitím kyseliny isoftalové nebo tereftalové. Při tomto postupu kyselina reaguje s polypropylenovými řetězce, přičemž se na ně naroubuje, zatímco aminosilan vytváří na povrchu skleněných vláken bazické skupiny. V následné fázi, kdy skleněné vlákno přijde do styku s polyolefinem modifikovaným kyselinou, se vytvoří mezi vláknem a olefinem elektrostatické vazby typu soli, čímž se zvýší rázová houževnatost tohoto kompozitního materiálu.

Z dosavadního stavu techniky je také známo začlenit do polyolefinové kompozice polyolefinové kopolymery roubované kyselinou a použít takto získané výsledné polyolefinové kompozice se skleněnými vlákny upravenými aminosilanem pro zlepšení mechanických vlastností tohoto kompozitního materiálu. Polypropylen modifikovaný tímto způsobem je nazýván v literatuře jako "kuplovaný polypropylen", přičemž tento materiál je kromě jiného například popisován v patentech Spojených států amerických č. 3 416 990 a 3 849 516.

V patentu Spojených států amerických č. 4 455 343 se popisuje postup úpravy pramenů skleněných vláken, která se mají použít v zpevněných rohožích pro termoplastické

polymery, včetně polyolefinů. Při tomto postupu se prameny skleněných vláken upraví vodnou směsí obsahující kombinaci organických silanových kuplovacích prostředků, přičemž prvním z těchto silanových kuplovacích prostředků je prostředek s vinylovou skupinou a druhým je nasycený aminosilanový kuplovací prostředek, přičemž uvedený prostředek s vinylovou skupinou je obsažen v množství 60 až 99 % hmotnostních a aminosilanový kuplovací prostředek je obsažen v množství 40 až 1 % hmotnostní vztaženo na celkovou hmotnost přítomného silanu. Tato vodná směs dále obsahuje tepelně stabilní organický peroxid, lubrikant skleněného vlákna a neiontový povrchově aktivní prostředek. Do této vodné směsi je možno rovněž inkorporovat filmotvorný polymerní a/nebo změkčovací prostředek.

V patentu Spojených států amerických č. 4 481 322, autor Godlewski a kol., jehož majitelem je stejný majitel jako u předmětné PV, se popisuje kompozice pro zlepšení vazby skleněných vláken k termoplastickým polymerům včetně polyolefinů. Tato kompozice nezávisí na tvorbě elektrostatické vazby typu soli mezi skleněným vláknem a termoplastickým materiálem, ale spíše na tvorbě kovalentní vazby mezi těmito dvěma materiály. Z výše uvedeného vyplývá, že v případě že se tato směs použije s polypropylenem, není nutno tento polypropylen nijak kuplovat nebo jinak modifikovat. Tato kompozice, která je komerčně prodávána firmou Union Carbide Corporation pod obchodním názvem Ucarsil PC, obsahuje

(a) polymerizovatelnou nenasycenou organickou sloučeninu, která má alespoň dvě polymerizovatelné nenasycené skupiny;

(b) vinyl-polymerizovatelný nenasycený hydrolyzovatelný silan a

(c) generátor volných radikálů.

Tento tříložkový systém zde bude dále nazýván jako "kovalentní vazebný prostředek pro vlákna". Tato kompozice se normálně přidá ke skleněným vláknům a olefinu během spojovací operace. (Ve formě popsané ve výše zmíněném patentu Spojených států amerických č. 4 481 322 kovalentní vazebný prostředek pro vlákna také obsahuje anorganické plnivo a povrchově aktivní látku. Ovšem v některých případech může být povrchově aktivní látka vynechána a jestliže se tento kovalentní vazebný prostředek pro vlákna použije k výrobě kompozitního materiálu na bázi skleněných vláken a polyolefinu, potom působí tato skleněná vlákna jako anorganické plnivo, například místo slídy popsané v patentu.)

Výhody použití tohoto kovalentního vazebného prostředku pro vlákna byly popsány v literatuře; viz. například publikace *Godlewski, Organosilicon Chemicals in Mica-filled Polyolefins, 38th Conference on Reinforced Plastics/Composites, S.P.I., Houston, Texas, 9. únor, 1983, a Guillet, Chemical Coupling with Silanes in Filled and Reinforced Polyolefins, "Coupling 88", Conference, Londýn, Velká Británie, 16. až 17. únor, 1988*. Jak je popsáno v těchto publikacích, kovalentní vazba vlákno-polymer, vytvořená kovalentními vazebnými prostředky pro vlákna (vláknovazebný prostředek) poskytuje stále fyzikální a mechanické vlastnosti kompozitů ekvivalentní vlastnostem známým z dosavadního stavu techniky, které se získají známým postupem, to znamená vlastnostem produktů na bázi polypropylenu modifikovaného kyselinou a skleněných vláken zpracovaných aminem, ovšem kompozity na bázi kovalentního vazebného prostředku pro vlákna jsou mnohem stabilnější v prostředí, ve kterém panují náročné podmínky. Po určité

době stárnutí ve vlhké atmosféře se v případě těchto produktů na bázi skleněných vláken z polypropylenu modifikovaného kyselinou a skleněných vláken upravených aminem projeví dramatické snížení rázové houževnatosti, přičemž za podobných podmínek produkty spojené kovalentním vazebným prostředkem pro vlákna vykazují malou nebo žádnou změnu vlastností.

Protože kovalentní vazebný prostředek pro vlákna působí radikálovými adičními reakcemi mezi silanem a polyolefinem, není nutné předem upravovat skleněné vlákno aminosilanem. Bohužel ale běžně komerčně dostupná skleněná vlákna jsou obvykle upravována lubrikačními směsmi, které jsou optimalizovány pro použití v kombinaci s běžnými polyolefiny modifikovanými kyselinou. Aby se tedy získaly optimální vlastnosti těchto kovalentních vazebných prostředků pro vlákna při výrobě kompozitů na bázi polyolefinů, je třeba pro tento postup provést předběžnou úpravu (předúpravu) skleněného vlákna, při které se zvýší schopnost takto upraveného vlákna přispívat při kovalentní vazbě k polyolefinové matici.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález poskytuje způsob výroby kompozitního materiálu vyztuženého skleněným vláknem, ve kterém je zařazený takováto předúprava skleněného vlákna.

Podstata kompozitního materiálu zpevněného skleněnými vlákny podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že obsahuje polyolefinovou matici, a skleněná vlákna rozptýlená v polyolefinové matici, přičemž tato skleněná vlákna jsou vázána k polyolefinové matici reakčním produktem silanové

kompozice obsahující silanové molekuly, které mají aminové funkční skupiny, a silanové molekuly, které mají ethylenicky nenasycené funkční skupiny, s vláknovazebným prostředkem obsahujícím

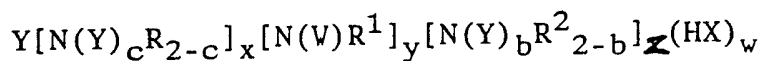
(a) od 0,05 % do 15 % hmotnostních polymerizovatelné nenasycené organické sloučeniny, která má alespoň 2 polymerizovatelné nenasycené skupiny, a

(b) od 0,05 % až 5 % hmotnostních nenasyceného hydrolyzovatelného silanu s vinylovými skupinami schopnými polymerace, a dále případně obsahujícím

(c) od 0,0025 % do 2,5 % hmotnostního látky poskytující volné radikály, přičemž hmotnostní procenta složek (a) až (c) jsou vztažena na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken.

Ve výhodném provedení je v případě tohoto kompozitního materiálu reakční produkt odvozen od silanové kompozice obsahující alespoň jeden silan, který má aminovou funkční skupinu a ethylenicky nenasycenou funkční skupinu v téže molekule.

Uvedená silanová kompozice ve výhodném provedení obsahuje libovolnou mastnou ethylenickou acylaminoorganosilanovou sloučeninu obecného vzorce



ve kterém :

R a R^1 jsou jednotlivě vybrány ze skupiny zahrnující dvojvazné alkylenové skupiny obsahující od 2 do 6 atomů uhlíků včetně, dvojvazné arylenové skupiny obsahující od 6 do 12 atomů uhlíku včetně, dvojvazné substituované arylenové skupiny obsahující od 7 do 20 atomů uhlíku včetně

a dvojkovazné skupiny obecného vzorce $-C(=O)R^3-$, kde

R^3 je dvojkovazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^2 je jednovazná alkylová nebo arylová skupina obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo vodík,

V je buď vodík nebo skupina $-C(=O)R^4-$,

kde R^4 je jednovazná uhlovodíková skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíků a obsahující přinejmenším jednu dvojnou vazbu,

Y je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, skupinu $-C(=O)R^4-$, kde R^4 má výše uvedený význam, R^2

a $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$,

kde R^5 je dvojkovazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^6 a R^7 jsou individuálně alkylové nebo arylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně, a

R^6 může být také část obsahující křemík, kde je atom kyslíku přímo vázán ke křemíkovému atomu R^6 v části obsahující křemík,

a má hodnotu 0, 1 nebo 2,

b má hodnotu 0, 1 nebo 2,

c má hodnotu 0 nebo 1,

x a y mají hodnoty takové, že $x + y = 1$ až 30 za předpokladu, že x je alespoň 1,

z má hodnotu 0 nebo 1
X je atom halogenu nebo esterhydroxylová nebo anhydridová skupina,

w má hodnotu rovnou 0 až součet $x + y + z$ za předpokladu, že w nepřevyšuje celkový počet atomů dusíku ve volné aminové formě,

s podmínkou, že alespoň jeden

Y je skupina $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$ a alespoň jeden další

Y je skupina $-C(=O)R^4-$,

a v případě, že $x = 1$, $y = 0$ a $z = 0$, potom $c = 1$.

Tato výše uvedená silanová kompozice výhodně obsahuje sloučeninu:

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}][\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}][\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3]_2$,
ve které Me znamená methylovou skupinu.

Podle dalšího výhodného provedení je v tomto kompozitním materiálu zpevněném vlákny použit reakční produkt, který je odvozen od silanové kompozice obsahující první silan, který má aminovou funkční skupinu, a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu.

Výhodně je tímto prvním silanem alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující

gama-aminopropyltriethoxysilan,

gama-aminopropyltrimethoxysilan,

bis(trimethoxysilylpropyl)amin,

1,2-bis-(trimethoxysilylpropyl)ethandiamin, a jejich

isomery, a trimethoxysilylpropylsubstituovaný

diethylenetriamin,

a podle ještě výhodnějšího provedení je tímto prvním silanem

je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující

gama-aminopropyltriethoxysilan a

gama-aminopropyltrimethoxysilan.

Dále je výhodně podle tohoto provedení uvedeným druhým silanem vinylsilan.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup výroby výše definovaného kompozitního materiálu zpevněného skleněnými vlákny jehož podstata spočívá v tom, že se

- skleněná vlákna upraví silanovou kompozicí
obsahující molekuly silanu, které mají aminové funkční

skupiny, a molekuly silanu, které mají ethylenicky nenasycené funkční skupiny,

- takto upravená skleněná vlákna se smísí s polyolefinovou pryskyřicí a vláknovazebním prostředkem obsahujícím

(a) od 0,05 % do 15 % hmotnostních polymerizovatelné nenasycené organické sloučeniny, mající alespoň 2 polymerizovatelné nenasycené skupiny a

(b) od 0,05 % do 5 % hmotnostních nenasyceného hydrolyzovatelného silanu s vinylovými skupinami schopnými polymerace,

příčemž hmotnostní % komponent (a) a (b) jsou vztažena na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken,

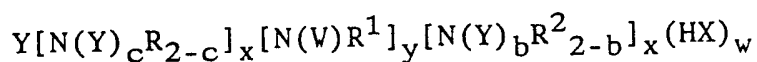
- ve výsledné směsi se vytvoří volné radikály nebo se do této směsi tyto volné radikály přidají v množství dostatečném k vytvoření vazby upravených skleněných vláken s polyolefinovou pryskyřicí,

- a výsledná směs skleněných vláken polyolefinové pryskyřice a vláknovazebního prostředku se vystaví působení teploty a tlaku, které jsou dostatečné pro vyvolání tvorby kompozitního materiálu zpevněného vlákny.

Ve výhodném provedení tohoto postupu se přidává látky poskytující volné radikály přimísí jako součást vláknovazebního prostředku v množství 0,0025 % hmotnostního do 2,5 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken.

Podle dalšího výhodného provedení silanová směs obsahuje alespoň jeden silan, který má aminové funkční skupiny a ethylenicky nenasycené funkční skupiny v téže molekule.

Při provádění postupu podle vynálezu je výhodné, jestliže použitá silanová směs obsahuje libovolnou jednu mastnou ethylenickou acylaminoorganosilanovou sloučeninu obecného vzorce



ve kterém :

R a R^1 jsou jednotlivě vybrány ze skupiny zahrnující dvojvazné alkylenové skupiny obsahující od 2 do 6 atomů uhlíků včetně, dvojvazné arylenové skupiny obsahující od 6 do 12 atomů uhlíku včetně, dvojvazné substituované arylenové skupiny obsahující od 7 do 20 atomů uhlíku včetně a dvojvazné skupiny obecného vzorce $-C(=O)R^3-$, kde

R^3 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^2 je jednovazná alkylová nebo arylová skupina obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo vodík,

W je buď vodík nebo skupina $-C(=O)R^4-$,

kde R^4 je jednovazná uhlovodíková skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíků a obsahující přinejmenším jednu dvojnou vazbu,

Y je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, skupinu $-C(=O)R^4-$, kde R^4 má výše uvedený význam, R^2

a $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$,

kde R^5 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^6 a R^7 jsou individuálně alkylové nebo arylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně, a

R^6 může být také část obsahující křemík, kde je atom kyslíku přímo vázán ke křemíkovému atomu R^6 v části obsahující křemík,

a má hodnotu 0, 1 nebo 2,

$\underline{b}$ má hodnotu 0, 1 nebo 2,

$\underline{c}$ má hodnotu 0 nebo 1,

$\underline{x}$ a $\underline{y}$ mají hodnoty takové, že $\underline{x} + \underline{y} = 1$ až 30 za předpokladu, že $\underline{x}$ je alespoň 1,

X je atom halogenu nebo esterhydroxylová nebo anhydridová skupina,

$\underline{w}$ má hodnotu rovnou 0 až součet $\underline{x} + \underline{y} + \underline{z}$ za předpokladu, že $\underline{w}$ nepřevyšuje celkový počet atomů dusíku ve volné aminové formě,

s podmínkou, že alespoň jeden

Y je skupina $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$ a alespoň jeden další Y je skupina $-C(=O)R^4-$,

a v případě, že $\underline{x} = 1$, $\underline{y} = 0$ a $\underline{z} = 0$, potom $\underline{c} = 1$.

Tato silanová kompozice obsahuje ve výhodném provedení tohoto postupu sloučeninu vzorce:

$[CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7CO][NCH_2CH_2NH][CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3]_2$,
ve které Me znamená methylovou skupinu.

Podle jednoho z výhodných provedení tohoto postupu silanová kompozice obsahuje první silan, který má aminovou funkční skupinu, a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu. Podle ještě výhodnějšího provedení tento první silan je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující
gama-aminopropyltriethoxysilan,
gama-aminopropyltrimethoxysilan,
bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
1,2-bis-(trimethoxysilylpropyl)ethandiamin, a jejich isomery, a trimethoxysilylpropylsubstituovaný diethylentriamin,
a ještě výhodněji je tento první silan alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující

gama-aminopropyltriethoxysilan a
gama-aminopropyltrimethoxysilan.

Nejvýhodněji je uvedeným druhým silanem je vinylsilan, konkrétně alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltris(2-methoxyethoxy)silan a gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan.

Podle dalšího výhodného provedení postupu podle předmětného vynálezu uvedený vláknovazebný prostředek dále obsahuje maximálně asi 2,5 % hmotnostního povrchově aktivní látky, vztaženo na hmotnost skleněného vlákna, obsahující

(i) siloxan obsahující alespoň jednu na křemík vázanou alkylovou skupinu s alespoň 12 atomy uhlíku, nebo

(ii) polyoxyalkylenovou sloučeninu, která má jeden nebo více polyoxyalkylenových bloků, každý vázaný k jednomu konci siloxanového bloku, alkylovou skupinu mající alespoň 12 atomů uhlíku nebo alkenylovou skupinu a vázanou na druhý konec k alkoxykupině, siloxanovému bloku nebo hydroxykupině.

Podle dalšího výhodného provedení tohoto postupu podle vynálezu uvedený vláknovazebný prostředek dále obsahuje nejvýše asi 15 % hmotnostních inertního nosiče, vztaženo na hmotnost skleněného vlákna. Tento inertní nosič výhodně obsahuje alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující porézní oxid křemičitý, křemičitany, oxid hlinitý, hlinitokřemičitan a polymerní materiál.

Podle dalšího výhodného provedení tohoto postupu podle vynálezu se skleněná vlákna upraví množstvím silanu, které se rovná 0,01 až 1 % hmotnostnímu skleněného vlákna.

Podle dalšího výhodného provedení tohoto postupu se skleněná vlákna upraví lubrikační lázní, obsahující od 0,1 do 2 % hmotnostního silanu. Tato lubrikační lázeň výhodně dále obsahuje filmotvorný materiál. Výhodně tento filmotvorný materiál obsahuje alespoň jeden materiál ze skupiny zahrnující polyvinylacetát, akrylát, polyolefin, polyester, fenolformaldehydovou pryskyřici, močovinu, polyuretan, epoxidovou pryskyřici a fenoxypřyskyřici. Rovněž je výhodné, jestliže tento filmotvorný materiál obsahuje alespoň jednu epoxidovou pryskyřici. Uvedený filmotvorný materiál výhodně obsahuje 1 až 20 % hmotnostních lubrikačních lázně.

Podle vynálezu je dále výhodné, jestliže výše uvedenou polyolefinovou pryskyřicí je polypropylen.

Rovněž je podle předmětného vynálezu výhodné, jestliže ve vláknovazebném prostředku se polymerizovatelná nenasycená organická sloučenina, mající alespoň dvě polymerizovatelné nenasycené skupiny vybere ze skupiny zahrnující tri-, tetra- a penta-akryláty polyvinylalkoholu, pentaerythritol, methylopropan a dipentaerythritol, a tri-, tetra- a pentamethakryláty pentaerythritolu, methylopropanu a dipentaerythritolu.

Rovněž je podle předmětného vynálezu výhodné, jestliže ve vláknovazebném prostředku se nenasycený hydrolyzovatelný silan s vinylovými polymeračními skupinami vybere ze skupiny zahrnující gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltri(2-methoxyethoxy)silan, vinyltrimethoxysilan, vinyltrichlorsilan, gama-akryloxypropyltriethoxysilan, vinyltriacetoxysilan,

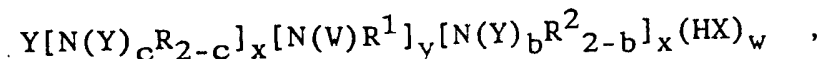
ethynyltriethoxysilan a 2-propinyltrichlorsilan.

Podle předmětného vynálezu je dále výhodné, jestliže ve vláknovazebném prostředku se látka poskytující volné radikály vybere ze skupiny zahrnující dikumylperoxid, laurylperoxid, azobisisobutyronitril, benzoylperoxid, terciární butylperbenzoát, di(terciární butyl)peroxid, kumenhydroperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan, terciární butylhydroperoxid a isopropylperkarbonát.

Rovněž je při provádění postupu podle předmětného vynálezu výhodné, jestliže se vláknovazebný prostředek přidá v práškovité formě vytvořené absorpcí kapalných složek vláknovazebného prostředku na porézní inertní nosič.

Při provádění postupu podle tohoto vynálezu se skleněné vlákno předem upraví silanovou kompozicí, která má jak aminové funkční skupiny tak ethylenicky nenasycené funkční skupiny. Tato silanová směs může obsahovat alespoň jeden silan, který má aminovou funkční skupinu a ethylenicky nenasycenou funkční skupinu v téže molekule. Alternativně silanová směs může obsahovat první silan, který má aminovou funkční skupinu a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu.

Výhodné silany, mající aminovou funkční skupinu a ethylenicky nenasycenou funkční skupinu v téže molekule jsou silany popsané v patentech Spojených států amerických č. 4 584 138 a 4 668 716. Tyto silany jsou mastné ethenoidní acylaminoorganosilanové sloučeniny představené obecným vzorcem



ve kterém :

R a R^1 jsou jednotlivě vybrány ze skupiny zahrnující dvojvazné alkylenové skupiny obsahující od 2 do 6 atomů uhlíků včetně, dvojvazné arylenové skupiny obsahující od 6 do 12 atomů uhlíku včetně, dvojvazné substituované arylenové skupiny obsahující od 7 do 20 atomů uhlíku včetně a dvojvazné skupiny obecného vzorce $-C(=O)R^3-$, kde

R^3 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^2 je jednovazná alkylová nebo arylová skupina obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo vodík,

W je buď vodík nebo skupina $-C(=O)R^4-$,

kde R^4 je jednovazná uhlovodíková skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíků a obsahující přinejmenším jednu dvojnou vazbu,

Y je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, skupinu $-C(=O)R^4-$, kde R^4 má výše uvedený význam, R^2 a $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$,

kde R^5 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^6 a R^7 jsou individuálně alkylové nebo arylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně, a

R^6 může být také část obsahující křemík, kde je atom kyslíku přímo vázán ke křemíkovému atomu R^6 v části obsahující křemík,

a má hodnotu 0, 1 nebo 2,

b má hodnotu 0, 1 nebo 2,

c má hodnotu 0 nebo 1,

x a y mají hodnoty takové, že $x + y = 1$ až 30 za předpokladu, že x je alespoň 1,

X je atom halogenu nebo esterhydroxylová nebo

anhydridová skupina,

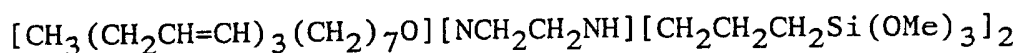
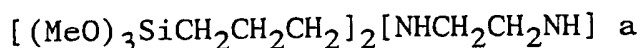
$\underline{w}$ má hodnotu rovnou 0 až součet $\underline{x} + \underline{y} + \underline{z}$ za předpokladu, že $\underline{w}$ nepřevyšuje celkový počet atomů dusíku ve volné aminové formě,

s podmínkou, že alespoň jeden

Y je skupina $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$ a alespoň jeden další Y je skupina $-C(=O)R^4-$,

a v případě, že $\underline{x} = 1$, $\underline{y} = 0$ a $\underline{z} = 0$, potom $\underline{c} = 1$.

Z těchto silanů jsou výhodné látky, která jsou syntetizovány takovým způsobem, aby obsahovaly 2 atomy křemíku v podstatném podílu silanových molekul, protože jak je popsáno ve výše citovaném patentu Spojených států amerických č. 4 668 716, takovéto silany mají lepší vlastnosti. Zvláště výhodné jsou linolenylamidsilany s bis-silanovou strukturou, přičemž zejména výhodné jsou látky



ve kterých Me znamená methylovou skupinu, to znamená směs isomerů. Výhodná komerčně dostupnou difunkční silanovou kompozicí je kompozice, která je na trhu k dispozici pod obchodním názvem Y-9708 od firmy Union Carbide Corporation.

V případě, že silanová kompozice obsahuje první silan, který má aminovou funkční skupinu, a druhý silan, který má ethylenicky nenasyčenou funkční skupinu, jsou výhodné aminosilany ("A" a "Y" symboly uvedené za následujícími chemickými názvy sloučenin jsou obchodní názvy, pod kterými

jsou tyto produkty prodávány firmou Union Carbide Corporation);
gama-aminopropyltriethoxysilan (A-1100),
gama-aminopropyltrimethoxysilan (A-1110),
bis(trimethoxysilylpropyl)amin (Y-9492),
1,2-bis(trimethoxysilylpropyl)ethandiamin,
a jejich isomery a
trimethoxysilylpropyl-substituovaný diethylentriamin
(A-1130), přičemž gama-aminopropyltriethoxysilan
a gama-aminopropyltrimethoxysilan jsou zvláště výhodné.

Výhodné ethylenicky nenasycené silany jsou
vinylsilany, například vinyltrimethoxysilan (A-171),
vinyltriethoxysilan (A-151),
vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (A-172)
a gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan (A-174).

Ačkoli kovalentní vláknovazebný prostředek nemusí
nutně obsahovat povrchově aktivní látku, je podle
předmětného vynálezu výhodné, jestliže tento vláknovazebný
prostředek obsahuje maximálně asi 2,5 % hmotnostního,
vztaženo na hmotnost skleněného vlákna, povrchově aktivní
látky, obsahující

(i) siloxan obsahující alespoň jednu alkylovou skupinu
vázanou ke křemíku, která má alespoň 12 atomů uhlíku;
nebo

(ii) polyoxyalkylenovou sloučeninu, která má alespoň
jeden polyoxyalkylenový blok vázaný jedním svým koncem
k siloxanovému bloku, k alkylové skupině obsahující alespoň
12 atomů uhlíku nebo alkenylové skupině, a vázaná svým
druhým koncem k alkoxyskupině, siloxanovému bloku nebo
hydroxyskupině.

Vláknovazebný prostředek může také výhodně obsahovat maximálně asi 15 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost skleněného vlákna, inertního anorganického nosiče, přičemž mezi výhodné anorganické nosiče je možno zařadit porézní oxid křemičitý (silika), křemičitany, oxid hlinitý (alumina), hlinitokřemičitany a polymerní materiály.

Množství silanu, které by mělo být nanесeno na skleněná vlákna při tomto postupu je podobné množství, které se používá v postupech podle dosavadního stavu techniky, popsaných výše, přičemž optimální množství pro každou jednotlivou silanovou směs a skleněná vlákna může být snadno určeno rutinními empirickými zkouškami. Obecně se doporučuje použití množství silanu, které se rovná 0,01 až 1 % hmotnostnímu, vztaženo na množství skleněných vláken. V případě, že silanová směs obsahuje první silan, který má aminovou funkční skupinu a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu, potom molární poměr prvního silanu k druhému silanu může kolísat v širokém rozmezí, ale obvykle se pohybuje v rozmezí 1 : 9 až 9 : 1. Optimální poměr pro jakoukoli konkrétní směs může být snadno určen rutinními empirickými metodami. I když v docela malém podílu aminosilan může působit jako katalyzátor, obecně se doporučuje, aby silanová směs obsahovala malý podíl aminosilanu a velký podíl nenasyceného silanu.

Stejně jako je to běžné podle dosavadního stavu techniky i v případě předmětného vynálezu může mít silanová směs formu lubrikační lázně obsahující složky jiné než silany. Výhodně taková lubrikační lázeň může obsahovat od 0,1 do 2 % hmotnostních silanu. Obvykle takováto lubrikační lázeň také obsahuje filmotvornou látku, například alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující polyvinylacetát, akrylát,

polyolefin, polyester, fenoxypřyskyřici, fenolformaldehydovou přyskyřicí močovinovou přyskyřicí, polyuretanovou přyskyřicí a epoxidovou přyskyřicí. Výhodné filmotvorné materiály pro použití v tomto postupu podle vynálezu jsou epoxidové přyskyřice, protože epoxidové přyskyřice reagují s aminosilany a tato adiční reakce může přinést další výhody ve zvýšení rázové houževnatosti kompozitního materiálu. Výhodně tvoří filmotvorný materiál 1 až 20 % hmotnosti lubrikační lázně.

Nanášení silanové směsi na skleněná vlákna se může provádět jakoukoli běžně používanou metodou známou odborníkům pracujícím v daném oboru. Skleněné vlákno, které se má upravovat, může být tedy ve formě spojitých pramenů skleněných vláken, spojitých skleněných vláken, pramenců, rohoží, tkanin nebo sekaných pramenů. Silanová směs může být nanášena na skleněná vlákna přímo po vytvoření vláken pomocí válcového aplikátoru. Alternativně silanová směs může být nanášena stříkáním nebo ponořováním skleněných vláken do silanové směsi buď v okamžiku tvorby skleněného vlákna nebo po vysušení skleněného vlákna.

Jak bylo již zmíněno, silanová kompozice může být začleněna do lubrikační lázně obsahující další složky, jako jsou například filmotvorné materiály. V jiném případě může být silanová směs a běžně používaná lubrikační lázeň nanášena odděleně na skleněná vlákna, jako například pomocí dvojválcového aplikátoru nebo dvěma oddělenými aplikátorovými systémy pro nastříkávání, ponořování nebo následnou úpravou skleněných vláken po vysoušení. Ovšem v této souvislosti je třeba poznamenat, že vlastnosti některých kombinací silanů a uvedených dalších složek lubrikační lázně se mohou měnit v závislosti na tom, zda

jsou nanášeny společně z jedné lubrikační lázně nebo odděleně. Některé lubrikační lázně nejsou pouze směsmi, takže mezi silanem a dalšími složkami lázně, zejména se to týká filmotvorných materiálů, může docházet k podstatným interakcím. Konkrétně je možno uvést, že zejména aminosilany se přidávají k výhodným epoxidovým pryskyřicím, používaným v lubrikační lázni. Totéž platí pro isokyanátové předpolymery a formaldehydové pryskyřice. Jestliže se kterýkoli z těchto filmotvorných materiálů použije s aminosilany v lubrikační lázni, pak míra přídavku silanů a filmotvorných materiálů může ovlivnit vlastnosti konečných kompozitních materiálů. V následujících příkladech provedení bude ukázáno, že vliv filmotvorného materiálu je důležitý a mění se se jeho koncentrací, přičemž se ukazuje, že existuje konkrétní optimální koncentrace pro každý určitý filmotvorný materiál, což závisí na typu materiálu.

Ať již je silanová směs ve formě lubrikační lázně nebo nikoliv, může tato směs obsahovat vodu nebo organická rozpouštědla. V případech, kdy má být ve vodné směsi obsažen silan, měl by být přidáván do vody a nikoliv opačně. Navíc, v případě, kdy má být silan vpraven do vodné lubrikační lázně obsahující jiné složky, je žádoucí, aby byl tento silan odděleně hydrolyzován a pak přidán ke zbývajícím složkám lubrikační lázně.

Ačkoli v postupu podle předmětného vynálezu mohou být použity různé polyolefiny, jako je polyethylen a kopolymery ethylenu a propylenu, výhodnou polyolefinovou pryskyřicí je polypropylen.

Detaily týkající se kovalentních vláknovazebných prostředků použitých v tomto vynálezu jsou plně obsaženy ve

výše uvedeném patentu Spojených států amerických č. 4 481 322 (autor Godlewski), jehož celý obsah zde slouží jako odkazový materiál a z tohoto důvodu zde tyto kompozice nebudou detailněji nijak popisovány. V kovalentních vláknovazebných prostředcích je obsažena polymerizovatelná nenasycená organická sloučenina, která má alespoň dvě polymerizovatelné nenasycené skupiny, přičemž touto sloučeninou je jedna nebo více sloučenin ze skupiny zahrnující tri-, tetra- nebo penta-akryláty poly(vinylalkoholu), pentaerythritolu, methylopropanu, dipentaerythritolu, nebo tri-, tetra- nebo pentamethakryláty, pentaerythritolu, methylopropanu nebo dipentaerythritolu.

Vinylpolymerizovatelným nenasyceným hydrolyzovatelným silanem je výhodně alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltri(2-methoxyethoxy)silan, vinyltrimethoxysilan, vinyltrichlorsilan, gama-akryloxypropyltriethoxysilan, vinyltriacetoxysilan, ethinyltriethoxysilan a 2-propinyltrichlorsilan.

Generátorem volných radikálů je výhodně alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující dikumylperoxid, laurylperoxid, azobisisobutyronitril, benzoylperoxid, terciární butylperbenzoát, di(terciární butyl)peroxid, kumenhydroperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-di-(terc.butylperoxy)hexan, terciární butylhydroperoxid a isopropylperkarbonát. Alternativně volné radikály mohou být vytvořeny působením tepla nebo stříhu na zpracovatelském zařízení pro plastické hmoty (například v extrudérech používaných pro míchání polyolefinu a skleněného vlákna), čímž se sníží nebo eliminuje potřeba přísady chemického

generátoru volných radikálů.

Příklady provedení vynálezu

Postup a kompozitní materiál podle předmětného vynálezu budou v dalším blíže vysvětleny s pomocí konkrétních příkladů, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu, přičemž tyto příklady slouží pouze k ilustrování vhodných použitelných reakčních látek a podmínek postupu. Všechny uvedené díly a podíly jsou hmotnostní, dokud není výslovně uvedeno jinak. Zkratky a zápisy použité v těchto příkladech provedení jsou následující:

LOI - ztráta žíháním při teplotě 540 °C po 2 hodinách

$$\text{Migrační index} = \frac{\text{LOI vně} + \text{LOI uvnitř}}{2 \times \text{střední LOI}}$$

kde symboly "vně" a "uvnitř" znamenají vnitřní a vnější povrchy formovacího koláče jak je popsáno v příkladu 1, část B.

Tahové vlastnosti - byly zjišťovány podle ISO R 527-67 za použití vzorků Type I při teplotě 23 °C a tažné rychlosti 50 milimetrů za minutu.

Charpyho zkouška vrubové houževnatosti - zjišťována podle ISO 179 - 82 při použití nevrubovaných vzorků.

Teplota tepelné deformace (HDT) - zjišťována podle ISO 75-74 za použití vzorků o rozměru 110 x 10 x 4 milimetrů při výchylce 0,32 milimetru za tlaku 1820 MPa po

předpřípravě po dobu 3 minut při teplotě 150 °C, přičemž předpříprava je nutná pro zajištění reprodukovatelných výsledků.

V následujících příkladech byly použity dvě odlišné zkoušky pro ztrátu žíháním. První, která je indikována jako "ztráta žíháním u skleněných vláken" je určena žíháním skleněných vláken samotných a jednoduše určuje lubrikaci skleněného vlákna. Druhá označená jako "kompozitní ztráta žíháním" (kompozitní LOI) je určena žíháním konečného kompozitního materiálu, přičemž tato hlavní ztráta hmotnosti je ovšem vyvolána vyhořením polyolefinového základu kompozitního materiálu. Tímto způsobem se tedy pomocí kompozitní LOI stanovuje podíl polyolefinu a skleněného vlákna v kompozitním materiálu.

P ř í k l a d 1

Tento příklad ilustruje postup podle vynálezu, ve kterém silanová směs obsahuje jeden silan, který má jak aminové tak vinylové funkční skupiny.

A. Příprava lubrikační lázně

Podle tohoto postupu bylo 50 gramů linolenylamidosilanu přidáno za míchání do 2 500 gramů destilované vody a výsledná směs ponechána hydrolyzovat po dobu 30 minut při pH 6. Po přidavku silanu bylo pH nastaveno na tuto hodnotu pomocí zředěné kyseliny octové.

Odděleně bylo přidáno pomalým postupem 150 gramů samodispergovatelné epoxidové pryskyřice (Epikote 255, prodávané firmou Shell Oil Company) zředěné 7 gramy acetonu,

za intenzivního míchání do dalších 2 500 gramů destilované vody přehřáté na teplotu 40 °C. Získaná Výsledná disperze byla ponechána vychladnout a potom byla smíchána s roztokem silanu. Nakonec bylo pH nastaveno na 5,0 zředěnou kyselinou octovou, čímž se vytvořila konečná lubrikační lázeň.

B. Příprava lubrikovaného skleněného vlákna

Skleněné vlákno bylo vyrobeno z E-skla (což je běžně používaný symbol pro sklo vhodné pro elektrotechnické účely pro svoji nízkou elektrickou vodivost a vhodné použití jako dielektrikum), které mělo následující složení (v % hmotnostních):

SiO ₂	54,4
Na ₂	0,5
K ₂ O	0,2
Al ₂ O ₃	14,1
Fe ₂ O ₃	0,2
MgO	0,4
CaO	22,4
B ₂ O ₃	8,0
F ₂	0,4

Z tohoto skla byla vytažena skleněná vlákna, která měla jmenovitý titr 68 Tex (což odpovídá průměru vláken 13 mikrometrů), za použití kuličkové pícky s 204 otvory, přičemž teplota desky dna byla 1 200 °C, rychlost tažení 1200 metrů za minutu a doba tažení 4 minuty, čímž se získal výtěžek skla 80 gramů za minutu a formovací koláč o hmotnosti 330 gramů. Lubrikační lázeň, připravená podle odstavce A, byla nanesena pomocí válcového aplikátoru, pracujícího 8 metrů za minutu, na vlákna bezprostředně po

jejich vytvoření. Tímto způsobem bylo připraveno 40 koláčů, které byly sušeny v sušárně při teplotě 140 °C po dobu 10 hodin a pak při teplotě 120 °C po dobu 2 hodin.

Sušárna pak byla ochlazená na teplotu 40 °C, přičemž formovací koláče byly vyjmuty. Ze 36 koláčů byly připraveny pramence o jmenovitém titru asi 2400 Tex pomocí navíjecí rychlosti 30 metrů za minutu. Navíjecí rychlost byla omezena lepením vlákna, tvorbou smyček a usazeninami na brzdných deskách, i když pramence měly správný tvar s lehkým zažloutnutím na svých površích. Vlastnosti vlákna byly následující:

LOI skleněných vláken	0,46 %
migrační index	1,9
titr vlákna	62,0 Tex
pevnost v tahu	53 cN/tex

(za použití 500 mm vzorků při rychlosti tažení 200 milimetrů za minutu).

C. Míchání a vstřikovací tvarování kompozitu

Pramence připravené v odstavci B byly pak míchány s polypropylenovým homopolymerem (Moplen C 30 G, který má index toku taveniny MFI, při teplotě 230 °C a zatížení 2,16 kilogramu, 6 dg/minutu), v extrudéru Comac Plast EB-386, o délce 38 milimetrů s dvojchodými šneky o poměru délky k průměru 25:1. Tento extrudér byl provozován při 100 otáčkách za minutu při teplotě taveniny 225 °C a tlaku taveniny 4,9 MPa (49 barů). Teplotní profil v extrudéru byl následující:

teplota (°C)	
dávkování polymeru	230
zóna 2	240
zóna 3	235
dávkování vlákna	230
zóna 5	230
tryska	220
štěrba	220

Kovalentní vláknovazebný prostředek použitý v tomto postupu obsahoval směs 4 dílů směsi v podstatě stejných množství trimethylolpropantriakrylátu a gama-methakryloxypropyltrimethoxysilanu v poměru 1:1 s jedním hmotnostním dílem 8%-ního roztoku dikumylperoxidu ve vinyltriethoxysilanu. Pro snadnou manipulaci byla tato kapalná směs smíchána se stejným hmotnostním množstvím inertního nosiče (prodáváného firmou Degussa pod obchodním názvem Sipernat 22), čímž byl získán 50%ní suchý práškovitý koncentrát.

Podíly použité v extrudéru byly 67,6 % polypropylenu, 30 % skleněných vláknitých pramenců a 2,4 % suchého práškovitého koncentrátu obsahujícího kovalentní vláknovazebný prostředek.

Polypropylen byl smíchán s kovalentním vláknovazebným prostředkem ve formě koncentrátu a výsledná směs byla dávkována jako pelety odměrným dávkovačem a odměřována do směšovací linky. Kovalentní vláknovazebný prostředek může být smíchán s jinými složkami kompozitního materiálu při

jinými metodami. Například tento kovalentní vláknovazebný prostředek může být přidán ke skleněným vláknům, ať jsou skleněná vlákna zaváděna odděleně do extrudéru nebo přidávána v sekané formě do stejné násypky jako polyolefin. Lubrikovaná skleněná vlákna byla zaváděna na konci tavicí zóny jako pramence 4 x 2400 tex. Extrudát byl ochlazen ve vodní lázni a nasekán na pelety.

Pelety kompozitu, který byl takto získán, byly tvarovány vstřikováním v 75 tunovém lisu Arburg Allrounder za použití šneku Arbid a válce o průměru 30 milimetrů a poměru délky/průměr 20, při rychlosti šneku 30 otáček za minutu, doby cyklu 55 sekund a následujícího teplotního profilu:

dávkování	220 °C
zóna 2	218 °C
zóna 3	220 °C
tryska	220 °C
forma	60 °C

D. Vlastnosti kompozitu

Vylisovaný kompozitní materiál měl následující vlastnosti:

LOI kompozitu	70 %
pevnost v tahu na mezi kluzu	99 MPa
tahové prodloužení	1,8 %
pevnost v ohybu na mezi kluzu	112 MPa
modul ohybu	4190 MPa
nevrubová Charpyho rázová houževnatost	36 J/m ²
HDT	161 °C
Index toku taveniny MFI (230 °C, 21,6 N)	5,2 g/10 minut

*plata te-
ne defor-
mace*

Porovnávací příklad A

Tento příklad ukazuje, že použití silanu obsahujícího jenom aminofunkční skupiny a nikoliv nenasycené funkční skupiny, nevykazuje vlastnosti kompozitu tak dobré, jako byly získány ve výše uvedeném příkladu 1.

Podle tohoto příkladu byl zopakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že lubrikační lázeň měla následující složení:

gama-aminopropyltriethoxysilan	0,6 %
Epikote 255	3,0 %
voda	96,4 %

Vyrobený tvarovaný kompozitní materiál měl následující vlastnosti:

LOI kompozitu	69,0 %
pevnost v tahu na mezi kluzu	98 MPa
tahové prodloužení	2,2 %
pevnost v ohybu na mezi kluzu	110 MPa
modul ohybu	4470 MPa
nevrubová Charpyho rázová houževnatost	25 J/m ²
Teplota tepelné deformace HDT	161 °C
Index toku taveniny MFI (230 °C, 21,6 N)	5,6 g/10 minut

Při porovnání těchto hodnot s hodnotami uvedenými v příkladu 1 je zřejmé, že ačkoli mnoho vlastností těchto dvou směsí bylo podobných, kontrolní směs, ve které silan neobsahoval nenasycené funkční skupiny, měla Charpyho rázovou houževnatost odpovídající asi 70% houževnatosti dosažené v příkladu 1.

P ř í k l a d 2

Tento příklad ilustruje postup podle předmětného vynálezu, přičemž podle tohoto postupu silanová směs obsahovala jeden silan, který má jak aminové skupiny tak vinylové funkční skupiny, přičemž ale filmotvorný materiál použitý v lubrikační lázni byl rozdílný od materiálu použitého v příkladu 1.

Podle tohoto příkladu byl opakován příklad 1 s tím rozdílem, že Epikote 225 byl nahrazen látkou Hordamer PE-03, což je oxidovaná polyethylenová emulze od firmy Hoechst Corporation.

Složení lubrikační lázně bylo následující
(% hmotnostní):

Silan	1,0 %
Filmotvorný materiál, Hordamer PE-03	3,0 %
Voda	96,0 %

Použití oxidované polyethylenové emulze jako filmotvorného materiálu mělo tu výhodu, že nebyly zjištěny žádné zpracovatelské problémy při výrobě pramenců, takže pramence mohly být vinuty rychlostí 300 metrů/minutu, přičemž měly dobrou kvalitu.

Vlastnosti výsledného kompozitu byly následující:

LOI kompozitu	71,0 %
pevnost v tahu na mezi kluzu	97 MPa
tahové prodloužení	1,8 %
pevnost v ohybu na mezi kluzu	112 MPa
modul ohybu	4500 MPa
nevrubová Charpyho rázová houževnatost	25 J/m ²
HDT	160 °C
Index toku taveniny MFI (230 °C, 21,6 N)	4,7 g/10 minut

Porovnávací příklad B

Tento příklad demonstruje tu skutečnost, že použití silanu obsahujícího pouze aminové funkční skupiny a nikoliv nenasycené funkční skupiny nevykazuje vlastnosti kompozitu

tak dobré, jako jsou vlastnosti získané ve výši uvedeném příkladu 2.

Podle tohoto provedení byl opakován postup podle příkladu 2 s tím rozdílem, že silan byl nahrazen silanem použitým v porovnávacím příkladu A, přičemž lubrikační lázeň měla následující složení (% hmotnostní):

gama-aminopropyltriethoxysilan	0,6 %
Hordamer PE-03	3,0 %
voda	96,4 %

Tvarovaný kompozitní materiál, který byl vyroben, měl následující vlastnosti:

LOI kompozitu	68,0 %
pevnost v tahu na mezi kluzu	90 MPa
tahové prodloužení	1,7 %
pevnost v ohybu na mezi kluzu	107 MPa
modul ohybu	4970 MPa
nevrubová Charpyho rázová houževnatost	20 J/m ²
HDT	160 °C
Index toku taveniny MFI (230 °C, 21,6 N)	4,4 g/10 minut

Při porovnání těchto hodnot s hodnotami získanými v příkladu 2 je zřejmé, že ačkoli mnoho vlastností těchto dvou směsí bylo podobných, kontrolní směs, ve které silan neobsahoval nenasycené funkční skupiny, byla Charpyho rázovou houževnatost pouze 80 % rázové houževnatosti

dosažené v příkladu 2.

Porovnávací příklad C

Tento příklad demonstruje tu skutečnost, že použití komerčních pramenců skleněného vlákna (které byly pravděpodobně upraveny, aby mohly být použity v kombinaci s polyolefiny modifikovanými kyselinou) nevede k získání vlastností kompozitu tak dobré, jako vlastnosti získané v příkladu 1.

Při provádění tohoto postupu byl opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že pramence byly nahrazeny materiálem Vetrotex P 365, což je komerčně dostupný pramenec (roving) ze skleněných vláken. Vytvarovaný kompozitní materiál měl následující vlastnosti:

LOI kompozitu	69,0 %
pevnost v tahu na mezi kluzu	88 MPa
tahové prodloužení	2,0 %
pevnost v ohybu na mezi kluzu	100 MPa
modul ohybu	4170 MPa
něvrubová Charpyho rázová houževnatost	22 J/m ²
HDT	160 °C
Index toku taveniny MFI (230 °C, 21,6 N)	4,4 g/10 minut

Při porovnání těchto hodnot s hodnotami získanými v příkladu 1 je zřejmé, že ačkoli mnoho vlastností těchto dvou směsí bylo podobných, v případě kontrolní směsi byla Charpyho rázovou houževnatost jen asi 60 % houževnatosti získané v příkladu 1.

P ř í k l a d y 3 a 4

Porovnávací příklady D a C

Tyto příklady ilustrují postupy vynálezu, ve kterých silanové směs obsahuje první silan, který má aminové funkční skupiny a druhý silan, který má vinylové funkční skupiny. Pro srovnání byly provedeny porovnávací příklady, ve kterých každý z těchto dvou silanů byl použit samotný v podobné lubrikační lázni.

Postupy byly stejné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že v jednotlivých příkladech byl použit následující silan (dané podíly uvádí procentický podíl každého silanu v lubrikační lázni).

příklad 3

Směs 0,35 % vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silanu a 0,30 % gama-aminopropyltriethoxysilanu;

příklad 4

Směs 0,30 % methakryloxypropyltrimethoxysilanu a 0,30 % gama-aminopropyltriethoxysilanu;

porovnávací příklad D

0,7 % vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silanu a

porovnávací příklad E

0,6 % methakryloxypropyltrimethoxysilanu.

Vlastnosti vyrobených kompozitů jsou uvedeny v následující tabulce. Pro přehlednost tato tabulka také opakuje výsledky ze srovnávacího příkladu A, ve kterém byl jako silan použit 0,6 % gama-aminopropyltriethoxysilanu.

	Příklad 3	Příklad 4	Porov. příkl. D	Porov. příkl. E	Porov. příkl. A
LOI (%)	31	30	31	32	31
Pevnost v tahu (MPa)	102	100	96	95	98
Tahové prodloužení (%)	2,6	2,4	1,4	0,5	2,2
Pevnost v ohybu (MPa)	112	110	110	106	110
Modul ohybu (MPa)	4230	3940	4560	4310	4470
Charpyho houževnatost (J/m ²)	35	33	23	23	25
HDT (160°C)	161	161	162	161	161
Index toku taveniny MFI (g/10 minut)	-	-	8,2	5,3	5,6

Z výše uvedených údajů v tabulce je zřejmé, že směsi aminosilanů a vinylsilanů použité v příkladech 3 a 4 vykazovaly podstatně vyšší Charpyho rázové houževnatosti než kterýkoli ze základních silanů použitých samostatně.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozitní materiál zpevněný skleněnými vlákny, vyznačující se tím, že obsahuje polyolefinovou matrici, a skleněná vlákna rozptýlená v polyolefinové matrici, přičemž tato skleněná vlákna jsou vázána k polyolefinové matrici reakčním produktem silanové kompozice obsahující silanové molekuly, které mají aminové funkční skupiny, a silanové molekuly, které mají ethylenicky nenasycené funkční skupiny, s vláknovazebným prostředkem obsahujícím

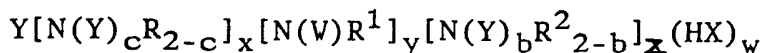
(a) od 0,05 % do 15 % hmotnostních polymerizovatelné nenasycené organické sloučeniny, která má alespoň 2 polymerizovatelné nenasycené skupiny, a

(b) od 0,05 % až 5 % hmotnostních nenasyceného hydrolyzovatelného silanu s vinylovými skupinami schopnými polymerace, a dále případně obsahujícím

(c) od 0,0025 % do 2,5 % hmotnostní látky poskytující volné radikály, přičemž hmotnostní procenta složek (a) až (c) jsou vztažena na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken.

2. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 1, vyznačující se tím, že reakční produkt je odvozen od silanové kompozice obsahující alespoň jeden silan, který má aminovou funkční skupinu a ethylenicky nenasycenou funkční skupinu v téže molekule.

3. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 2, vyznačující se tím, že silanová kompozice obsahuje libovolnou mastnou ethylenickou acylaminoorganosilanovou sloučeninu obecného vzorce



ve kterém :

R a R^1 jsou jednotlivě vybrány ze skupiny zahrnující dvojvazné alkylenové skupiny obsahující od 2 do 6 atomů uhlíků včetně, dvojvazné arylenové skupiny obsahující od 6 do 12 atomů uhlíku včetně, dvojvazné substituované arylenové skupiny obsahující od 7 do 20 atomů uhlíku včetně a dvojvazné skupiny obecného vzorce $-C(=O)R^3-$, kde

R^3 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^2 je jednovazná alkylová nebo arylová skupina obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo vodík,

W je buď vodík nebo skupina $-C(=O)R^4-$,

kde R^4 je jednovazná uhlovodíková skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíků a obsahující přinejmenším jednu dvojnou vazbu,

Y je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, skupinu $-C(=O)R^4-$, kde R^4 má výše uvedený význam, R^2

a $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$.

kde R^5 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^6 a R^7 jsou individuálně alkylové nebo arylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně, a

R^6 může být také část obsahující křemík, kde je atom kyslíku přímo vázán ke křemíkovému atomu R^6 v části obsahující křemík,

a má hodnotu 0, 1 nebo 2,

b má hodnotu 0, 1 nebo 2,

c má hodnotu 0 nebo 1,

x a y mají hodnoty takové, že $x + y = 1$ až 30 za předpokladu, že x je alespoň 1,

z má hodnotu 0 nebo 1,

X je atom halogenu nebo esterhydroxylová nebo

anhydridová skupina,

w má hodnotu rovnou 0 až součet $x + y + z$ za předpokladu, že w nepřevyšuje celkový počet atomů dusíku ve volné aminové formě,

s podmínkou, že alespoň jeden

Y je skupina $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$ a alespoň jeden další Y je skupina $-C(=O)R^4-$,

a v případě, že $x = 1$, $y = 0$ a $z = 0$, potom $c = 1$.

4. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 3, vyznačující se tím, že silanová kompozice obsahuje sloučeninu

$[CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7CO][NCH_2CH_2NH][CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3]_2$,
ve které Me znamená methylovou skupinu.

5. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 1, vyznačující se tím, že reakční produkt je odvozen od silanové kompozice obsahující první silan, který má aminovou funkční skupinu, a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu.

6. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 5, vyznačující se tím, že první silan je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující
gama-aminopropyltriethoxysilan,
gama-aminopropyltrimethoxysilan,
bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
1,2-bis-(trimethoxysilylpropyl)ethandiamin, a jejich isomery, a trimethoxysilylpropylsubstituovaný diethylentriamin.

7. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku 6, vyznačující se tím, že první silan je alespoň jeden silan

ze skupiny zahrnující
gama-aminopropyltriethoxysilan a
gama-aminopropyltrimethoxysilan.

8. Kompozitní materiál zpevněný vlákny podle nároku
5, vyznačující se tím, že druhým silanem je vinylsilan.

9. Způsob výroby kompozitního materiálu zpevněného
skleněnými vlákny podle nároků 1 až 8, vyznačující se tím,
že se

skleněná vlákna upraví silanovou kompozicí obsahující
molekuly silanu, které mají aminové funkční skupiny,
a molekuly silanu, které mají ethylenicky nenasycené funkční
skupiny,

takto upravená skleněná vlákna se smísí
s polyolefinovou pryskyřicí a vláknovazebním prostředkem
obsahujícím

(a) od 0,05 % do 15 % hmotnostních
polymerizovatelné nenasycené organické sloučeniny, mající
alespoň 2 polymerizovatelné nenasycené skupiny a

(b) od 0,05 % do 5 % hmotnostních nenasyceného
hydrolyzovatelného silanu s vinylovými skupinami schopnými
polymerace, ^{hmotn.)}
přičemž hmotnostní %i komponent (a) a (b) jsou vztažena na
celkovou hmotnost upravených skleněných vláken,

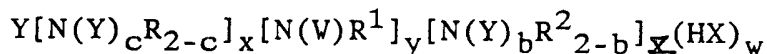
ve výsledné směsi se vytvoří volné radikály nebo se do
této směsi tyto volné radikály přidají v množství
dostatečném k vytvoření vazby upravených skleněných vláken
s polyolefinovou pryskyřicí,

a výsledná směs skleněných vláken polyolefinové
pryskyřice a vláknovazebního prostředku se vystaví působení
teploty a tlaku, které jsou dostatečné pro vyvolání tvorby
kompozitního materiálu zpevněného vlákny.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že přidávaná látka poskytující volné radikály se přimísí jako součást vláknovazebního prostředku v množství 0,0025 % hmotnostního do 2,5 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost upravených skleněných vláken.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že silanová směs obsahuje alespoň jeden silan, který má aminové funkční skupiny a ethylenicky nenasyčené funkční skupiny v téže molekule.

12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 11, vyznačující se tím, že silanová směs obsahuje libovolnou jednu mastnou ethylenickou acylaminoorganosilanovou sloučeninu obecného vzorce



ve kterém :

R a R^1 jsou jednotlivě vybrány ze skupiny zahrnující dvojvazné alkylenové skupiny obsahující od 2 do 6 atomů uhlíků včetně, dvojvazné arylenové skupiny obsahující od 6 do 12 atomů uhlíku včetně, dvojvazné substituované arylenové skupiny obsahující od 7 do 20 atomů uhlíku včetně a dvojvazné skupiny obecného vzorce $-C(=O)R^3-$, kde

R^3 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^2 je jednovazná alkylová nebo arylová skupina obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo vodík,

W je buď vodík nebo skupina $-C(=O)R^4-$,

kde R^4 je jednovazná uhlovodíková skupina obsahující 8 až 24 atomů uhlíků a obsahující přinejmenším jednu dvojnou

vazbu,

Y je vybrán ze skupiny zahrnující vodík, skupinu $-C(=O)R^4-$, kde R^4 má výše uvedený význam, R^2

2. ma vyse vedetu zvanu a
a $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$,

kde R^5 je dvojvazná alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

R^6 a R^7 jsou individuálně alkylové nebo arylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně, a

R^6 může být také část obsahující křemík, kde je atom kyslíku přímo vázán ke křemíkovému atomu R^6 v části obsahující křemík,

a má hodnotu 0, 1 nebo 2,

b má hodnotu 0, 1 nebo 2,

c má hodnotu 0 nebo 1,

x a y mají hodnoty takové, že $x + y = 1$ až 30 za předpokladu, že x je alespoň 1,

z ma hodnotu 0 nebo 1
X je atom halogenu nebo esterhydroxylová nebo anhydridová skupina,

w má hodnotu rovnou 0 až součet $x + y + z$ za předpokladu, že w nepřevyšuje celkový počet atomů dusíku ve volné aminové formě,

s podmínkou, že alespoň jeden

Y je skupina $-R^5Si(OR^6)_{3-a}(R^7)_a$ a alespoň jeden další Y je skupina $-C(=O)R^4-$,

a v případě, že $x = 1$, $y = 0$ a $z = 0$, potom $c = 1$.

13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že silanová kompozice obsahuje sloučeninu $[CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7CO][NCH_2CH_2NH][CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3]_2$, ve které Me znamená methylovou skupinu.

14. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že silanová kompozice obsahuje první silan, který má aminovou

funkční skupinu, a druhý silan, který má ethylenicky nenasycenou funkční skupinu.

15. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že první silan je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující gama-aminopropyltriethoxysilan, gama-aminopropyltrimethoxysilan, bis(trimethoxysilylpropyl)amin, 1,2-bis-(trimethoxysilylpropyl)ethandiamin, a jejich isomery, a trimethoxysilylpropylsubstituovaný diethylentriamin.

16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že první silan je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující gama-aminopropyltriethoxysilan a gama-aminopropyltrimethoxysilan.

17. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že druhým silanem je vinylsilan.

18. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že druhým silanem je alespoň jeden silan ze skupiny zahrnující vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltris(2-methoxyethoxy)silan a gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan.

19. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že vláknovazebný prostředek dále obsahuje maximálně asi 2,5 % hmotnostního povrchově aktivní látky, vztaženo na hmotnost skleněného vlákna, obsahující

- (i) siloxan obsahující alespoň jednu na křemík vázanou alkylovou skupinu s alespoň 12 atomy uhlíku, nebo
- (ii) polyoxyalkylenovou sloučeninu, která má jeden

nebo více polyoxyalkylenových bloků, každý vázaný k jednomu konci siloxanového bloku, alkylovou skupinu mající alespoň 12 atomů uhlíku nebo alkenylovou skupinu a vázanou na druhý konec k alkoxykupině, siloxanovému bloku nebo hydroxykupině.

20. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že vláknovazebný prostředek dále obsahuje nejvýše asi 15 % hmotnosti inertního nosiče, vztaženo na hmotnost skleněného vlákna.

21. Způsob podle nároku 20, vyznačující se tím, že inertní nosič obsahuje alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující porézní oxid křemičitý, křemičitany, oxid hlinitý, hlinitokřemičitan a polymerní materiál.

22. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že skleněná vlákna se upraví množstvím silanu, které se rovná 0,01 až 1 % hmotnosti skleněného vlákna.

23. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že skleněná vlákna se upraví lubrikační lázní, obsahující od 0,1 do 2 % hmotnosti silanu.

24. Způsob podle nároku 22, vyznačující se tím, že lubrikační lázeň dále obsahuje filmotvorný materiál.

25. Způsob podle nároku 24, vyznačující se tím, že filmotvorný materiál obsahuje alespoň jeden materiál ze skupiny zahrnující polyvinylacetát, akrylát, polyolefin, polyester, fenolformaldehydovou pryskyřici, močovinu, polyuretan, epoxidovou pryskyřici a fenoxypřyskyřici.

26. Způsob podle nároku 25, vyznačující se tím, že filmotvorný materiál obsahuje alespoň jednu epoxidovou pryskyřici.

27. Způsob podle nároku 25, vyznačující se tím, že filmotvorný materiál obsahuje 1 až 20 % hmotnostních lubrikační lázně.

28. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že polyolefinovou pryskyřicí je polypropylen.

29. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že ve vláknovazebném prostředku se polymerizovatelná nenasyčená organická sloučenina, mající alespoň dvě polymerizovatelné nenasyčené skupiny vybere ze skupiny zahrnující tri-, tetra- a penta-akryláty polyvinylalkoholu, pentaerythritol, methylolpropan a dipentaerythritol, a tri-, tetra- a pentamethakryláty pentaerythritolu, methylolpropanu a dipentaerythritolu.

30. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že ve vláknovazebném prostředku se nenasyčený hydrolyzovatelný silan s vinylovými polymeračními skupinami vybere ze skupiny zahrnující gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltri(2-methoxyethoxy)silan, vinyltrimethoxysilan, vinyltrichlorsilan, gama-akryloxypropyltriethoxysilan, vinyltriacetoxysilan, ethinyltriethoxysilan a 2-propinyltrichlorsilan.

31. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že ve vláknovazebném prostředku se látka poskytující volné radikály vybere ze skupiny zahrnující dikumylperoxid, laurylperoxid, azobisisobutyronitril, benzoylperoxid,

terciární butylperbenzoát, di(terciární butyl)peroxid,
kumenhydroperoxid,
2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan, terciární
butylhydroperoxid a isopropylperkarbonát.

32. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že
vláknovazebný prostředek se přidá v práškovité formě
vytvořené absorpcí kapalných složek vláknovazebného
prostředku na porézní inertní nosič.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka