



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266045

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 03 C 25/02

(22) Přihlášeno 26 11 87

(21) PV 8555-87.Q

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 06 90

(75)

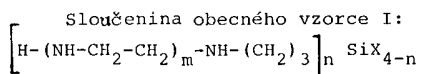
Autor vynálezu

SVOBODA MILAN, LITOMYŠL, VÁHALA MIROSLAV ing., ŘEZNÍK JAN ing.,
NERATOVICE

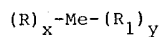
(54) Lubrikace pro úpravu skleněných vláken

(57) Lubrikace pro úpravu skleněných vláken, zpracovatelných technologií sekání s následnou aplikací pro vyztužování termoplastu, na bázi polyfenylenoxidu obsahuje 0,1 až 3 % hmotnosti spojovacího prostředku, vzniklého in situ v přípravě lubrikace ze sloučeniny obecného vzorce I, kde m je celé číslo 1 až 5, n je celé číslo 1 až 3, X je hydrolyzovatelná skupina alkoxy s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen, a z acetylacetonátu přechodného kovu obecného vzorce II, kde R je alkoxy nebo acetylacetonát, Me je příslušný přechodný kov, R₁ je acetylacetonát, x je celé číslo 1 až 3 a y je celé číslo 1 až 2. Lubrikace dále obsahuje filmotvorný prostředek, s výhodou polyuretanovou pryskyřicí, v množství 1 až 20 % hmotnosti. Lubrikace rovněž obsahuje 0,1 až 3 % hmotnosti antistatického prostředku, 0,1 až 5 % regulátoru pH a zbytek do 100 % hmotnosti tvoří voda.

Sloučenina obecného vzorce I:



Sloučenina obecného vzorce II:



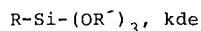
Vynález se týká lubrikace pro úpravu skleněných vláken, vhodných pro výrobu termoplastického kompozitního materiálu na bázi polyfenylenoxidu. Lubrikace sestává ze spojovacího, filmotvorného, antistatického prostředku a regulátoru pH.

Skleněná vlákna používaná pro vyztužování termoplastických polymerů tvoří 10 až 40 % hmotnosti kompozitu a jsou aplikována ve formě sekaných pramenů elementárních vláken o délkách 3 až 12 mm. Technologie sekání vláken a aplikační podmínky vyžadují, aby lubrikace předávala vláknům požadované vlastnosti.

Úprava musí zajistit vysokou integritu pramene elementárních vláken po jeho přesečnutí a tím zabezpečit vysokou sypnou hmotnost sekaných pramenů, která je žádoucí pro dokonalé dávkování a mísení vlákna s matricí. Další významnou funkcí úpravy je zajištění dobré smáčivosti vláken matricí a vyhovujícího adhezního spojení mezi skleněnými vlákny a termoplastickým polymerem, čímž jsou vytvořeny podmínky pro dosažení vysokých fyzikálně mechanických vlastností kompozitu.

V případě vyztužování termoplastu na bázi polyfenylenoxidu nesmí úprava vlákna degradovat při teplotě jejich mísení s matricí.

Doposud známé úpravy skleněných vláken používané pro výrobu běžných termoplastických kompozitů na bázi polykarbonátu, polyamidu, polypropyleny, polyetylentereftalátu a polybutyilentereftalátu nevyhovují požadavkům na vyztužování polyfenylenoxidu, zejména z hlediska neuspokojivých fyzikálně mechanických vlastností kompozitu. V těchto lubrikacích je používáno pro zajištění adhezního spojení mezi vlákny a jmenovanými polymerními matricemi spojovacích prostředků na základě běžných funkčních organokřemičitých sloučenin obecného vzorce

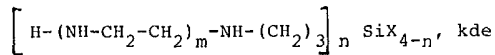


R je organofunkční skupina vinyl, amino, epoxy, metakryloxy, glycidoxy, merkaptó, ureido apod.,

R⁻ je hydrolyzovatelná skupina alkoxy s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo halogen a Si je křemík.

Jako filmotvorných komponent v lubrikacích je používáno vodných dispersí polyvinylacetátu, esterů kyseliny akrylové a metakrylové, vodných emulsí polyesterových a epoxidových pryskyřic a dále emulsí aromatických nebo alifatických polyuretanů, vedle dalších komponent jako regulátorů pH, mazacích komponent a smáčedel.

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí u lubrikace podle předloženého vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že lubrikace obsahuje jako spojovací prostředek 0,1 až 3 % hmotnosti reakčního produktu, který vzniká in situ v procesu přípravy lubrikace, z polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny, mající na atomech řetězce funkční skupiny minimálně dva volné elektronové páry, a z acetylacetonátu přechodného kovu. Lubrikace dále obsahuje filmotvorný prostředek, s výhodou vodnou dispersí polyuretanové pryskyřice, v množství 1 až 20 % hmotnosti, antistatický prostředek v množství 0,1 až 3 % hmotnosti, regulátor pH 0,1 až 5,0 hmotnosti zbytek do 100 % hmotnosti tvoří voda. Polyaminofunkční organokřemičitá sloučenina má obecný vzorec



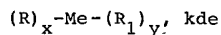
m je celé číslo 1 až 5,

n je celé číslo 1 až 3

X je hydrolyzovatelná skupina alkoxy, s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen. Typickými polyaminofunkčními organokřemičitými sloučeninami jsou například

N-(beta-aminoethyl)-gama-aminopropyltrimethoxysilan
 N-(beta-dimethylaminoethyl)-gama-aminopropyltrimethoxysilan
 N-(beta-aminoethylaminoethyl)-gama-aminopropyltriethoxysilan
 N-(beta-aminoethyl)-gama-aminopropyltriethoxysilan
 Ureidopropyltriethoxysilan.

Acetylacetonát přechodného kovu představuje sloučenina obecného vzorce



R je alkoxy skupina nebo acetylacetonát,
 Me je přechodný kov, například titan nebo zirkon,
 R_1 je acetylacetonát,
 x je celé číslo 1 až 3 a
 y je celé číslo 1 až 2.

Obsah acetylacetonátu kovu vstupujícího do reakce činí 5 až 150 % celkové hmotnosti polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny, s výhodou 40 až 60 % hmotnosti, kdy je dosahováno nejlepších fyzikálně mechanických vlastností polyfenylenoxidového kompozitu.

Vedle reakčního produktu lze v lubrikaci aplikovat další známé spojovací prostředky, jako například diaminosilan modifikovaný nízkomolekulárním polyéterem, gama-aminopropyltriethoxysilan, a to v případech, kdy je žádoucí dále zvýraznit či potlačit některou z funkčních vlastností skleněných vláken.

Dále lze použít smáčedel a mazadel, jako je například oxietylenovaný nonylfenol a amidy mastných kyselin, a to v případě, že by bylo žádoucí zpracovávat vlákna v nesekané formě.

Výhodou lubrikace vytvořené podle vynálezu je využití reakčního produktu jako spojovacího prostředku, který s filmotvorným prostředkem, představovaným polyuretanovou pryskyřicí, zajišťuje zlepšené fyzikálně mechanické vlastnosti polyfenylenoxidového kompozitu, například jeho zvýšenou pevnost v tahu, ohybu a rázu, zlepšený modul pružnosti v tahu E a termoxidační stabilitu. Vlákná upravená touto lubrikací jsou vhodná i pro vyztužování polyamidů, polyethyltereftalátu, polybutyltereftalátu, polykarbonátu a polyakrylonitril/butadien/styrenu.

Vynález je dále objasněn formou příkladných složení lubrikace, nanášené na povrch skleněných vláken při procesu jejich tažení, přičemž obsah jednotlivých složek lubrikací je uveden v % hmotnosti.

P ř í k l a d 1

Spojovací prostředek: reakční produkt, který vzniká in situ z 6 dílů

N-/beta-aminoethyl(-gama-aminopropyltrimethoxysilanu a	
3 dílů di-iso-propoxy-Ti-acetylacetonátu	0,90 %

Filmotvorný prostředek: vodná disperze alifatické	
polyuretanové pryskyřice 33%	13,00 %

Regulátor pH:

kyselina octová 10%	2,50 %
---------------------	--------

Antistatikum:

chlorid lithný 50% vodný roztok	0,30 %
voda	do 100,00 %

Postup přípravy:

V nádobě z nerez materiálu se nechá za normální teploty zreagovat N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan s di-iso-propoxy-Ti-acetylacetonátem. Tím vznikne reakční produkt, který se za míchání zhydrolýzuje jednou pětinou vody potřebné k přípravě lubrikace. Po přidání vody se provede neutralizace takto vzniklého roztoku kyselinou octovou. Do nádoby pro konečnou přípravu lubrikace se nadávkuje vodná disperze polyuretanové pryskyřice, která se rozředí polovinou vody potřebné k přípravě lubrikace. Do rozředěné disperze se nadávkuje reakční produkt připravený v předchozí operaci a dále 50% roztok chloridu lithného a doplní vodou na celkový obsah lubrikace.

P ř í k l a d 2

Spojovací prostředek:

reakční produkt, který vzniká in situ z 6 dílů
ureidopropyltriethoxysilanu a 3 dílů di-iso-
-propoxy-Ti-acetylacetonátu 0,90 %

Filmotvorný prostředek:

vodná disperze alifatické polyuretanové
pryskyřice 33% 13,00 %

Regulátor pH:

kyselina octová 10% 2,50 %

Antistatikum:

chlorid lithný 50% vodný roztok 0,30 %
voda do 100,00 %

Postup přípravy je shodný s příkladem 1.

Obsah acetylacetonátu přechodného kovu vstupujícího do reakce činí u příkladu 1. a 2. 50 % hmotnosti polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny.

P ř í k l a d 3

Spojovací prostředek:

reakční produkt, který vzniká in situ z 7 dílů
N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilanu
a 3 díl di-iso-propoxy-Ti-acetylacetonátu 0,70 %
aminosilan modifikovaný nízkomolekulárním polyéterem 0,30 %

Filmotvorný prostředek:

vodná disperze alifatické polyuretanové pryskyřice 33% 13,00 %

Antistatikum:

chlorid lithný 50% vodný roztok 0,30 %
voda do 100,00 %

Obsah acetylacetonátu přechodného kovu vstupujícího do reakce u příkladu 3. činí 42,85 %

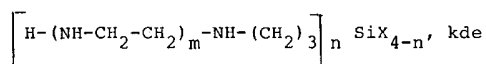
hmotnosti polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny.

Postup přípravy je shodný s příkladem 1. s tím rozdílem, že do nádoby pro přípravu reakčního produktu se nadávkuje oba silany. Diaminosilan modifikovaný polyéterem však nevstupuje do reakce.

Dle příkladu 1., 2 a 3. připravené lubrikace se nanášejí na povrch elementárních skleněných vláken pomocí známých aplikátorů, přímo v procesu jejich vytahování z platinové pece. Lubrikovaná vlákna jsou navíjena na papírovou cívku a na této předávána k sušení při teplotě 130 °C. Sušení probíhá tak dlouho, až hmotnost návinu zůstává neměnná.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

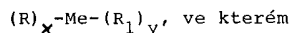
1. Lubrikace pro úpravu skleněných vláken vhodných pro výrobu termoplastického kompozitního materiálu na bázi polyfenyloxydu, sestávající ze spojovacího, filmotvorného, antistatického prostředku a regulátoru pH, vyznačená tím, že obsahuje jako spojovací prostředek 0,1 až 3 % hmotnosti reakčního produktu, vznikajícího in situ v procesu přípravy lubrikace, z polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny, mající na atomech řetězce funkční skupiny minimálně dva volné elektronové páry, obecného vzorce



m je celé číslo 1 až 5,

n je celé číslo 1 až 3

x je hydrolyzovatelná skupina alkoxy, s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen, a z acetylacetonátu přechodného kovu obecného vzorce



R je alkoxy nebo acetylacetonát,

Me je příslušný přechodný kov,

R₁ je acetylacetonát,

x je celé číslo 1 až 3,

y je celé číslo 1 až 2,

a filmotvorného prostředku, kterým je s výhodou polyuretanová pryskyřice ve vodné disperzi, obsahuje 1 až 20 % hmotnosti, antistatického prostředku 0,1 až 3 % hmotnosti, regulátoru pH 0,1 až 5 % hmotnosti a zbytek do 100 % hmotnosti tvoří voda.

2. Lubrikace podle bodu 1, vyznačená tím, že obsah acetylacetonátu přechodného kovu vstupujícího do reakce činí 5 až 150 % celkové hmotnosti polyaminofunkční organokřemičité sloučeniny.