



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 309 643 3

(22) 30.11.87

(44) 03.05.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Mäder, Edith, Dr.-Ing.; Zwiersch, Manfred, Dipl.-Chem.; Freitag, Karl-Heinz, Dr. rer. nat.; Plonka, Rosemarie, Dipl.-Chem.; Radatz, Marianne, Dipl.-Chem.; Momberg, Heinz, Dipl.-Ing.; Barth, Manfred, DD

(54) Schlichte zur Behandlung von Glasfasern

(57) Die Erfindung betrifft eine Schlichte zur Behandlung von Glasfasern, insbesondere zur Rovingherstellung für glasfaserverstärkte Polyolefine, die Haftvermittler, Binder und oberflächenaktive Substanzen enthält. Durch Zusatz einer mit energiereichen Strahlen bestrahlten Polyolefindispersion verbessern sich die Werte für die Schlagbiegefestigkeit sowie die Zugfestigkeit wesentlich.

Patentansprüche:

1. Schlichte zur Behandlung von Glasfasern, insbesondere zur Rovingherstellung für glasfaserverstärkte Polyolefine, die Haftvermittler, Binder und oberflächenaktive Substanzen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schlichte 20 bis 70 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtschlichte einer mit energiereichen Strahlen mit einer Strahlendosis von 30 bis 100 kGy bestrahlten Polyolefindispersion, enthält.
2. Schlichte nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schlichte ein anverseiftes oxidiertes Polyethylen-Wachs mit einem Molgewicht von 1500 bis 2000 enthält.
3. Schlichte nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schlichte eine zusammen mit 5 Ma.-%, bezogen auf die Polyolefindispersion eines reaktiven Silans, vorzugsweise eines Vinyltriethoxysilans, bestrahlte Polyolefindispersion enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Schlichte zur Behandlung von Glasfasern, insbesondere zur Herstellung von Rovings, die zur Glasfaserverstärkung von Polyolefinen verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, auf die E-Glasfasern zunächst eine zur Plastverstärkung speziell geeignete Schlichte üblicher Zusammensetzung aufzubringen. In der Regel erfolgt die Präparation der Glasfaserstoffe mit einer Spinnsschlichte. Sie enthält für die Herstellung von Glasseide hauptsächlich ein Bindemittel in wäßriger Dispersion zur Bündelung der Vielzahl von Einzelfäden, Hilfsmittel für die Verarbeitbarkeit der Fäden in Nachfolgestufen sowie im Falle der Erzeugung von Plast-Verstärkungserzeugnissen geeignete Haftvermittler (Loewenstein, K. L. The manufacturing technology of continuous glass fibres. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1973, S. 191-233).

Allgemein ist anhand der Literatur eine Erweiterung der Funktionen der Schlichte bei der Thermoplastverarbeitung zu erkennen. Die Schlichte wird in ihrer Gesamtheit von einem reinen Verarbeitungshilfsmittel (mit Ausnahme der Haftvermittler) zu einem integralen Verbundbestandteil und damit zu einem aktiven Träger der Verbundkennwerte.

Bekannt ist es, zur Glasfaserverstärkung von Polyolefinen, PA und PETP Kombinationen von Haftvermittlern, insbesondere Aminosilane, Vinylsilane und Methacrylsilane einzusetzen, wobei eine eindeutige Zuordnung spezieller Haftmittel zu konkreten Matrices nicht beschrieben wird. Es werden Schlichtekompositionen beschrieben, die die Glasfasern gut umhüllen oder durch physikalische Wirkungen Eigenschaftsverbesserungen hervorrufen. Die bekannten Lösungen erreichen meist nur eine partielle Verbesserung der mechanischen Verbundeigenschaften.

Als Schlichtebinder ist bekannt, für die Thermoplastverstärkung PI-IR-Ionomere, PVAC-Dispersionen, Polyolefindispersionen, Vinylesterharze, Polyacrylate und wäßrige Epoxidharzsysteme bzw. Kombinationen dieser Substanzen einzusetzen. Zur Verbesserung der Verbundeigenschaften bei der Glasfaserverstärkung von PA-6 ist bekannt, eine wäßrige Emulsion eines nichtionischen härtbaren PUR der Schlichte zuzusetzen (DE-OS 1522441). Es ist weiterhin bekannt, insbesondere zur Verbesserung der Schlagzähigkeit bei Thermoplasten, eine Schlichtezusammensetzung, bestehend aus 0,5 bis 3,0% wasserlöslichem Epoxidharz, 2,5 bis 5,0% PVAC (Mischpolymerisat), 2,5 bis 5,0% Vinylethylen-Mischpolymerisat, 0,1 bis 1,0% Wachs, 0,1 bis 1,5% Gleitmittel, 0,1 bis 5,0% Siliconemulsion und 0,01 bis 5,0% Methacrylsilan (A-174, Union Carbide) zu verwenden sowie die Glasfasern mit Epoxidharz und Aminosilanen zu tränken (JP-PS 53102948, DE-OS 2150974). Bekannt ist auch, eine Schlichte zu verwenden, die ein niedermolekulares Polyolefin mit Molgewichten von 200 bis 5000 besitzt und endständige olefinische Bindungen aufweist (DE-OS 2220297). Weiterhin ist bekannt, eine Schlichte für Glasfasern zur Verbesserung der Verbundkennwerte bei PA und Polyolefinen einzusetzen, die als Schlichtebinder Polyurethanlatex und als Gleitmittel 1,0% einer Polyolefinemulsion enthält (DE-OS 2300368, DE-OS 2426654, DE-OS 2426655, DE-OS 2426656). Bekannt ist auch, Schlichtemittel zu verwenden, das 2 bis 30% Polyolefinemulsion, 0,25% Aminosilan und 0,25% Ammoniumorthophosphat enthält (DE-OS 2360698).

Weiterhin sind Schlichtekompositionen zur Glasfaserverstärkung von Polyolefinen beschrieben, die neben Silanhaftvermittlern, Stabilisatoren, filmbildenden Polymeren und oberflächenverbessernden Substanzen Polypropylen-Gleitmittel enthalten (DE-OS 2853735). Es ist auch eine Emulsion zur Verwendung bei der Glasfaserherstellung bekannt, die carboxylierte amorphe und isotaktische Polypropylene enthält (BE-PS 831181). Beschrieben ist auch eine glasfaserverstärkte thermoplastische Formmasse mit verbesserter Fließfähigkeit und Zähigkeit, die 0,1 bis 2 Ma.-% eines niedermolekularen Polyolefinwachses enthält, auf dem 2 bis 50 Ma.-% polare Seitenketten aufgepfropft sind (DE-OS 2348840).

Nachteilig bei den beschriebenen Schlichterezepturen ist, daß die im Schlichteansatz verwendeten Polyolefine dort die Funktionen als Schmier- oder Gleitmittel erfüllen sowie eine deutliche Erhöhung sämtlicher Eigenschaftskennziffern der Verbunde bisher kaum erreicht wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch geeignete Zusammensetzung der Schlichte die Eigenschaftskennwerte der Verbunde, der mit dieser Schlichte behandelte Glasfasern enthält, zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeigneterer Ausgangsstoffe für eine Schlichte einzusetzen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der Schlichte eine Polyolefindispersion, vorzugsweise ein anverseiftes oxidiertes PE-Wachs mit einem Molgewicht zwischen 1500 und 2000, eingesetzt wird, die durch eine Elektronenbestrahlung mit einer Strahlendosis zwischen 30 und 100 kGy aktiviert wurde. Neben einer Bestrahlung in Luft, die zur Kettenverlängerung und Bildung von COOH-Gruppen führt, kann auch zusätzlich unter Anwesenheit von 5 Ma.-%, bezogen auf die Polyolefindispersion eines reaktiven Silans, z. B. Vinyltriethoxysilan, eine Verbindung des Polyolefins mit dem Silan erfolgen. Die aktivierten Polyolefindispersionen werden in einer Menge von 20 bis 70 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtschlichte, zugesetzt. Die Schlichte enthält weiterhin 20 bis 70 Ma.-% Polyurethandispersion, bis 1 Ma.-% Vinyltriethoxysilan und 0,05 bis 1 Ma.-% Aminosilan. Durch die Verwendung der aktivierten Polyolefindispersion, vorzugsweise zur Rovingherstellung für glasfaserverstärkte Polyolefine, werden in Verbindung mit chemisch modifizierten Polyolefinen die Verbundfestigkeit, Biegefestigkeit, insbesondere die Schlagzähigkeit und die Wärmeformbeständigkeit, stark erhöht.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

a) Herstellung der Polyolefindispersion

200 ml Polyolefindispersion, hergestellt aus 30 % Feststoff eines anverseiften oxidierten PE-Waxes mit einem Molgewicht zwischen 1500 und 2000 und 70 % entionisiertem Wasser, wird in ein ebenes, flaches Bestrahlungsgefäß aus Aluminium gegeben, so daß die Schichtdicke der Dispersion 3 mm nicht übersteigt. Die so vorbereitete Polyolefindispersion wird an Luft mit einer Strahlendosis von 30 kGy bei einer Strahlenenergie von 1,1 MeV bestrahlt.

b) Zusammensetzung der Schlichte

— Polyolefindispersion	4,5 Ma.-%
— Polyurethandispersion	4,5 Ma.-%
— Vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan	0,5 Ma.-%
— Gleitmittel (z. B. Fettsäurepolyglykolester)	0,25 Ma.-%
— γ -Aminopropyltriethoxysilan	0,1 Ma.-%
— entionisiertes Wasser zu	100,0 Ma.-%

c) Herstellung der Schlichte

In einem Mischbehälter wird etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge Wasser vorgelegt und mit Essigsäure auf pH 4,5 angesäuert. Die Silane werden zugegeben und etwa 15 min bis zur kompletten Hydrolyse gerührt. In einem anderen größeren Mischbehälter wird die restliche Menge Wasser vorgelegt und die Polyolefindispersion unter langsamen Rühren zugegeben. Nach 3 bis 4 minütigen Rühren wird die Polyurethandispersion zugegeben und weitere 5 min langsam gerührt. Schließlich wird der pH-Wert der Gesamtmischung mit Essigsäure auf pH 4,5 eingestellt.

d) Herstellung und Trocknung der geschlichteten Glasfasern

Die Glasfasern werden in bekannter Weise durch Ausziehen von Strömen geschmolzenen Glases, die durch Öffnungen einer Spinn Düse fließen, hergestellt. Diese Glasströme werden dünn ausgezogen, wobei das Ausziehen durch Aufspulen der Filamente (nach einer Vereinigung zu einem Spinnfaden) auf eine rotierende Hülse erfolgt. Vor der Verunreinigung zu einem Spinnfaden werden die Fasern in bekannter Weise über ein kontinuierlich gespeistes Schlichteorgan mit der Schlichte überzogen. Die spinnfeuchten Spulen werden in einem Heizluftofen bei 125... 140°C getrocknet. Der Roving aus den beschichteten Glasfasern (2400 tex) ist flusenarm, zeigt eine gute Dispergierung in Elementarfäden und ist nicht verfärbt.

Beispiel 2

a) Herstellung der Polyolefindispersion

In 190 ml Polyolefindispersion (30 % Feststoff, oxidiertes PE-Wachs, Molgewicht zwischen 1500 und 2000) werden unter langsamen Rühren 10 ml Vinyl-tris-(2-methoxyethoxysilan) eingemischt. Nach etwa 3 minütigem Rühren wird die Mischung in ein ebenes, flaches Bestrahlungsgefäß aus Aluminium gegeben, so daß die Schichtdicke der Dispersion 3 mm nicht übersteigt. Die so vorbereitete Mischung wird an Luft mit einer Strahlendosis von 50 kGy bei einer Strahlenenergie von 1,1 MeV bestrahlt.

b) Zusammensetzung der Schlichte

— Polyolefindispersion	5 Ma.-%
— Polyurethandispersion	4 Ma.-%
— Gleitmittel (z. B. Fettsäurepolyglykolester)	0,25 Ma.-%
— Vinyl-tris-(2-methoxyethoxysilan)	0,5 Ma.-%
— γ -Aminopropyltriethoxysilan	0,1 Ma.-%
— entionisiertes Wasser zu	100 Ma.-%

c) Herstellung der Schlichte

Die Herstellung der Schlichte mit der Polyolefindispersion erfolgt analog Beispiel 1.

d) Herstellung und Trocknung der geschlichteten Glasfasern

Wie in Beispiel 1 beschrieben.

Vergleichsbeispiel

Verwendung eines bekannten Polyolefinbindemittels

a) Zusammensetzung der bekannten Schlichte

- Polyolefindispersion (hergestellt aus 30 Ma.-% eines 4,5 Ma.-% anverseiften oxidierten Polyethylenwachses mit einem Molekulargewicht zwischen 1500 und 2000 und 70% entionisiertem Wasser („Marvelan PED“, Hersteller: VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt)
- Polyurethandispersion (Xionel 9851“),
Hersteller: Savid/Italien 4,5 Ma.-%
- Gleitmittel (z.B. Fettsäurepolyglykolester) 0,25 Ma.-%
- Vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan 0,5 Ma.-%
(A-172, Union Carbide)
- γ -Aminpropyltriethoxysilan 0,1 Ma.-%
- entionisiertes Wasser zu 100 Ma.-%

b) Herstellung der Schlichte

Wie in Beispiel 1 beschrieben.

c) Herstellung und Trocknung der geschlichteten Glasfasern

Wie in Beispiel 1 beschrieben.

Anhand des mit bekannten Mitteln geschlichteten E-Glases werden bei der Compoundierung mit chemisch gekoppeltem Polypropylen (jeweils, 30 Ma.-% Glas) Schlagbiegefestigkeiten von $38,7 \text{ kJ/m}^2$ (geprüft nach TGL 14068) erzielt. Die Zugfestigkeit beläuft sich auf 64 MPa (geprüft nach TGL 14070) an ISO-Stäben $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$. Beim Einsatz der nach Beispiel 1 geschlichteten Glasfasern werden die Werte für die Schlagbiegefestigkeit beim chemisch gekoppelten Polypropylen auf etwa 104% gesteigert.

Die Zugfestigkeit erreicht eine Steigerung auf 113%.

Beim Einsatz der nach Beispiel 2 geschlichteten Glasfasern werden die Werte für die Schlagbiegefestigkeiten beim chemisch gekoppelten Polypropylen auf etwa 104% gesteigert.

Die Zugfestigkeit erreicht eine Steigerung auf 115%.

Die Wärmestformbeständigkeit des chemisch gekoppelten Polypropylens, charakterisiert durch die Längenänderung im Bereich bis 160°C . bei konstanter Belastung, beträgt bei Verwendung des mit bekannten Mitteln geschlichteten E-Glases (Vergleichsbeispiel) 2,0%. Die Längenänderung wird beim Einsatz der nach Beispiel 1 geschlichteten Glasfasern auf 1,4% und beim Einsatz der nach Beispiel 2 geschlichteten Glasfasern auf 0,6% reduziert.