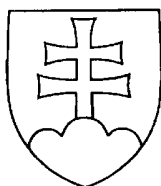


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **19. 12. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **01/00910**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **24. 1. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **6. 4. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FR01/04066**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/059055**

(11), (21) Číslo dokumentu:

920-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷:

C03C 25/40

(71) Prihlasovateľ: **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A., Chambéry, FR;**

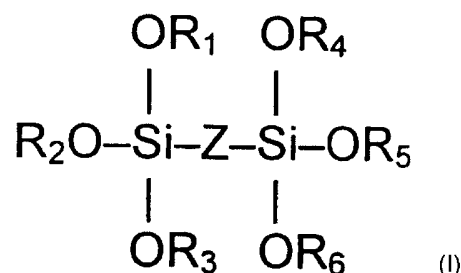
(72) Pôvodca: **Gonthier Michel, Jacob-Bellecombette, FR;**

(74) Zástupca: **Hörmann Tomáš, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Šlichtované sklené vlákna, šlichtovacia kompozícia a kompozit obsahujúci tieto vlákna**

(57) Anotácia:

Sklené vlákna sú potiahnuté v podstate vodnou šlichtovacou kompozíciou, ktorá obsahuje kombináciu – aspoň jedného bissilánu (A) všeobecného vzorca, kde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú alkylové zvyšky s 1 až 6 atómami uhlíka, výhodne s 1 až 3 atómami uhlíka, Z predstavuje uhľovodíkový reťazec s 1 až 16 atómami uhlíka, ktorý môže mať jeden alebo viac heteroatómov N, O a/alebo S, - a aspoň jedného nenasýteného monosilánu (B) zvoleného z vinylsilánov a (met)akrylosilánov. Získané sklené vlákna vykazujú zlepšenú spôsobilosť na rezanie, ktorá umožňuje ich použitie na vystužovanie polymérov, najmä pri tvarovaní súčasným striekaním.



ŠLICHTOVANÉ SKLENÉ VLÁKNA, ŠLICHTOVACIE KOMPOZÍCIE A KOMPOZIT OBSAHUJÚCI TIETO VLÁKNA

Oblasť techniky

Vynález sa týka sklenených vlákien potiahnutých šlichtovacími kompozíciami, určených na vystuženie organických materiálov polymérneho typu, šlichtovacie kompozície použité na povliekanie týchto vlákien a kompozitov obsahujúcich tieto vlákna.

Doterajší stav techniky

Sklené vlákna použité na vystuženie sa všeobecne vyrábajú z prúdov roztaveného skla vytekajúcich z množstva otvorov zvlákňovacieho stroja. Tieto prúdy sú mechanicky ťahané vo forme spojitých jednotlivých vlákien a potom spriadané do základných vlákien, ktoré sa následne ukladajú napríklad navíjaním na rotujúci nosič. Predtým, ako sa spriadajú dohromady, sa vlákna povliekajú šlichtovacou kompozíciou pri priechode cez vhodné zariadenie, napríklad povliekacie valčeky.

Šlichtovacia kompozícia je významná z niekoľkých hľadísk. Predovšetkým slúži pri výrobe vlákien na ochranu jednotlivých sklenených vlákien proti abrázii, ku ktorej dochádza keď sa jednotlivé vlákna trú vysokou rýchlosťou o súčasti, ktoré slúžia na ich vedenie a zhromažďovanie. Ďalej, šlichtovacia kompozícia poskytuje vláknám súdržnosť vytvorením väzieb medzi jednotlivými vláknami. Šlichtovacia kompozícia tiež podporuje zmáčanie a impregnáciu sklenených vlákien polymérom, ktorý sa nimi vystužuje, ktorý v tejto fáze má vzhľad tekutej živice. Mechanické vlastnosti finálneho kompozitu sú preto zreteľne zlepšené.

Vystužované materiály môžu byť kombinované so sklenenými vláknami vo forme spojených alebo rezaných vlákien, tkanín, rohoží zo spojených alebo rezaných vlákien a podobne.

Kompozity obsahujúce rezané sklené vlákna môžu byť získané okrem iného technikou kontaktného tvarovania, ktorá spočíva v povliekaní vnútrajšku otvorenej formy, bez protiformy, živicom, ktorá má byť vystužená, a sklenenými vláknami rôznej dĺžky. Pri špecifickom postupe tvarovania súčasným striekaním sa živica a rezané vlákna spoločne striekajú na vnútorné steny formy pomocou striekacej pištole obsahujúcej rezacie zariadenie schopné deliť vlákna vyťahované z jedného alebo viac vinutých zdrojov, všeobecne vo forme prameňov, a zariadené na privádzanie živice, napríklad pneumatické čerpadlo. Tento spôsob, ktorý je jednoduchý a ktorý môže byť prispôsobený tak veľkosti, ako aj tvaru, je zvlášť vhodný na výrobu jednotlivých alebo malosériových súčasti na báze termosetu zo skupiny polyesterov alebo epoxidov.

Kvalita kompozitov získaných týmto spôsobom závisí vo veľkej miere od vlastností prinášaných sklenenými vláknami a teda i šlichtovacej kompozície, ktorou sú potiahnuté. Požadované sú zvlášť šlichtovacie kompozície, ktoré môžu byť ľahko zmáčané alebo impregnované na povrchu živice, to znamená také, ktoré poskytujú tesný styk medzi vláknami a živicom, aby mohli byť dosiahnuté požadované mechanické výstužné vlastnosti.

Tiež je potrebné, aby tieto kompozície umožňovali rýchle spracovanie, najmä v prípade zmesi vlákna/živica, ktorá sa strieka na formu v tvare prekrývajúcich sa pásov, ktoré sa musia rovnomerne rozprestierať, a pri nasledujúcom kroku valčekovania, určenom na odstránenie vzduchových bubliniek a pre zaistenie lepšej distribúcie vlákien v živici, ktorý musí mať čo najkratšie trvanie.

Šlichtovacia kompozícia však musí mať určitý stupeň "nekompatibility" so živicom, to znamená že nesmie byť príliš rozpustná v živici, pre zabránenie

zrútenia zmesi vlákna/živica po nastriekaní na vertikálnu stenu účinkom gravitácie.

Rovnako je však nevyhnutné, aby si rezané vlákna zachovávali svoju integritu a aby sa neotvárali uvoľňovaním ich jednotlivých vlákien ani pri striekaní, ani pri valčekovaní (odstraňovanie bubliniek).

Je zrejmé, že vyvinúť takéto kompozície je ťažké, lebo požadované vlastnosti sú vzájomne sotva zlučiteľné, a preto je potrebné nájsť kompromis.

Jedným z problémov vyvstávajúcich pri realizácii spôsobu tvarovania súčasným striekaním je veľmi krátka životnosť čepelí, ktorými je vybavená striekacia pištoľ. Hoci sú vyrobené z tvrdej ocele, majú čepele rezacieho zariadenia sklon k rýchlemu opotrebeniu v styku so sklom, čo vedie k nesprávnym rezom a k výskytu rezaných vlákien s dĺžkou väčšou ako je požadovaná dĺžka. V závislosti od počtu čepelí, ich stupňa opotrebenia a polohy, ktorú zaujímajú v rezacom zariadení, je možné získať zmes vlákien s dĺžkou zodpovedajúcou násobkom očakávanej dĺžky. Nesprávne rezy vedú k nerovnomernosti vrstvy striekaných vlákien, ktorá je škodlivá pre kvalitu tvarovanej súčasti a vynucuje si prerušenie výroby na výmenu starých čepelí, čo vedie k zníženiu produktivity.

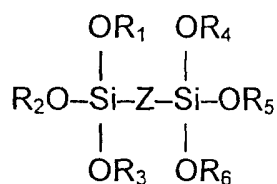
Sklenené vlákna vhodné na výrobu súčastí tvarovaním súčasným striekaním sú opísané najmä vo FR-A 2 755 127. Tieto vlákna sú potiahnuté kompozíciou, ktorá zahŕňa, navyše okrem kombinácie adhézných činidiel poskytujúcich šlichtovacu funkciu, kombináciou aminosilánu a nenasýteného silánu. Hoci má zlepšovať rezanie vlákien, kombinácia dvoch vyššie uvedených silánov neumožňuje dosiahnuť požadovaný cieľ, lebo životnosť čepelí je nedostatočná na dosiahnutie súčasných štandardov produktivity, ktoré vyžadujú kontinuálnu prevádzku po dobu asi desať hodín.

Podstata vynálezu

Cieľom vynálezu je vyvinúť sklené vlákna potiahnuté šlichtovacou kompozíciou, ktorá je zvlášť vhodná pre spôsob tvarovania súčasným striekaním, a ktorá umožňuje zvýšiť životnosť čepelí rezacieho zariadenia bez modifikácie spracovacích podmienok a bez ovplyvnenia ďalších vlastností vlákien, totiž ich impregnovateľnosti živicom. Ako bolo naznačené vyššie, pre vlákna je podstatné aby bolo možné ich rýchle impregnovat' živicom, lebo v tomto prípade sa neuskutočňuje miešanie vlákien a živice pred krokom striekania.

Predmetom vynálezu sú teda sklené vlákna potiahnuté v podstate vodnou šlichtovacou kompozíciou, ktorá sa vyznačuje tým, že obsahuje kombináciu

- aspoň jedného bissilánu (A) všeobecného vzorca



kde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú alkylové zvyšky s 1 až 6 atómami uhlíka, výhodne s 1 až 3 atómami uhlíka,

Z predstavuje uhľovodíkový reťazec s 1 až 16 atómami uhlíka, ktorý môže mať jeden alebo viac heteroatómov N, O a/alebo S,

- a aspoň jedného nenasýteného monosilánu (B) zvoleného z vinylsilánov a (met)akrylosilánov.

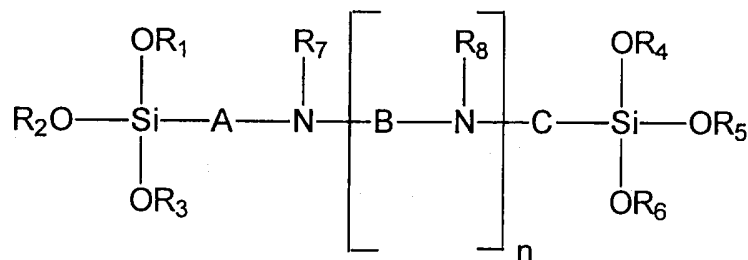
V rámci vynálezu termín "sklené vlákna potiahnuté šlichtovaciu kompozíciou" znamená "sklené vlákna, ktoré boli potiahnuté šlichtovacou kompozíciou, ktorá obsahuje...", to znamená nie len sklené vlákna potiahnuté príslušnou kompozíciou získané bezprostredne na výstup šlichtovacieho člena

(členov), ale tiež zhodné vlákna po ich podrobení jednej alebo viac úpravám, napríklad sušeniu pre odstránenie rozpúšťadla z kompozície, a/alebo polymerizácii/zosieťovaniu niektorých zložiek tejto kompozície.

V kontexte vynálezu termín "vlákna" znamená základné vlákna vznikajúce spriadaním pod zvlákňovacím strojom z množstva jednotlivých vlákien, a produkty odvodené z týchto vlákien, najmä usporiadanie týchto vlákien do prameňov. Takéto usporiadania môžu byť získané súčasným odvíjaním niekoľkých zvitkov základného vlákna a jeho spriadaním do prameňov, ktoré sa navíjajú na rotujúci nosič. Môžu to byť tiež "priame" pramene s počtom vlákien (alebo hmotnosťou na jednotku dĺžky) ekvivalentné tomuto spojenému prameňu, získané spriadaním jednotlivých vlákien priamo pod zvlákňovacím strojom a navíjaním na rotujúci nosič.

Podľa vynálezu, termín "v podstate vodná šlichtovacia kompozícia" znamená kompozíciu, ktorá obsahuje aspoň 90 % hmotn., výhodne aspoň 93 % hmotn. a ešte výhodnejšie aspoň 94 % hmotn. vody, aspoň jedno adhézne činidlo a aspoň jedno lubrikačné činidlo.

Podľa výhodného uskutočnenia vynálezu sú sklené vlákna potiahnuté šlichtovacou kompozíciou, v ktorých bissilán (A) zodpovedá všeobecnému vzorcu



kde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ majú význam uvedený vyššie,

A, B a C sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú uhľovodíkový reťazec s 1 až 16 atómami uhlíka, pričom súčet atómov uhlíka v reťazcoch A, B a C je menší alebo rovný 16,

n je 0, 1, 2 alebo 3,

R_7 a R_8 sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú H alebo metylovú alebo etylovú skupinu.

Šlichtovacia kompozícia výhodne obsahuje bissilán (A) vyššie uvedeného všeobecného vzorca, v ktorom

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 sú rovnaké a predstavujú metylovú alebo etylovú skupinu,

A a C sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú metylénovú, etylénovú alebo propylénovú skupinu,

B predstavuje etylénovú skupinu,

n je 0 alebo 1,

R_7 a R_8 predstavuje atóm vodíka.

Zvlášť výhodne, bissilán (A) zodpovedá vyššie uvedenému všeobecnému vzorcu, v ktorom

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 sú rovnaké a predstavujú metylovú skupinu,

A a C predstavujú propylénovú skupinu,

n je 0,

R_7 a R_8 predstavujú atóm vodíka.

Podľa ďalšieho uskutočnenia vynálezu sú sklené vlákna potiahnuté šlichtovaciou kompozíciou, kde nenasýtený monosilán (B) je zvolený z (met)akrylosilánov.

Kombinácia bissilánu (A) a nenasýteného monosilánu (B) sa ukázala ako výhodná pre tvarovanie sklenených vlákien majúcich zlepšenú spôsobilosť na rezanie. Bolo zistené, že bissilány (A) sú veľmi účinným činidlom na zvýšenie krehkosti skla; veľmi zriedený vodný roztok týchto bissilánov, s koncentráciou

približne 0,01 % hmotn., stačí na vyvolanie požadovaného účinku. Je zrejmé, že efekt zvýšenia krehkosti je spojený s vysokou afinitou bissilánu ku sklu; tá sa vysvetľuje vytváraním pomerne pevných väzieb medzi atómami kremíka nesenými bissilánom a kyslíkom voľných hydroxylových skupín skla, pričom tieto väzby vedú ku skrehnutiu skla na povrchu. Zavedením monosilánu (B) do kompozície, pričom monosilán funguje ako "ochranné" činidlo pôsobiace proti reznému účinku bissilánu (A), je možné nastaviť spôsobilosť vlákna na rezanie. Všeobecne sú celkom uspokojujúce výsledky dosiahnuté s hmotnostným pomerom bissilán (A)/monosilán (B) medzi 0,1 až 6, výhodne 0,3 až 3, ešte výhodnejšie 0,6 až 2.

Ako výhodné príklady monosilánu (B) je možné uviesť

- z vinylsilánov: vinyltrialkoxysilány, najmä vinyltriethoxysilán a vinyltri(metoxietoxy)silán,
- z (met)akrylosilánov: ((met)akryloxyalkyl)trialkoxysilány, najmä (metakryloxypropyl)triethoxysilán, a (met)akrylamidoalkyltrialkoxysilány, najmä metakrylamidopropyltrialkoxysilány. Preferované sú (met)akrylamidoalkyltrialkoxysilány.

Sklenené vlákna potiahnuté šlichtovacíou kompozíciou obsahujúce aminobis(propyltrimetoxysilán) a (met)akrylamidoalkyltrialkoxysilán sa ukázala ako zvlášť výhodná pre aplikácie tvarovania súčasným striekaním.

V súlade s vyššie uvedenou definíciou, povlak sklenených vlákien vytvorený zo šlichtovacej kompozície obsahuje aspoň jedno adhézne činidlo. Toto adhézne činidlo je všeobecne zvolené z homopolymérov alebo kopolymérov na báze vinylacetátu, polyuretánov epoxidov a polyesterov.

Ako príklady homopolymérov vinylacetátu je možné uviesť polyvinylacetáty s nízkou molekulovou hmotnosťou, to znamená menšou alebo rovnou 60 000, výhodne 40 000 až 60 000, ešte výhodnejšie okolo 50 000.

Ako príklady kopolymérov na báze vinylacetátu je možné uviesť kopolyméry vinylacetátu a aspoň jedného ďalšieho monoméru schopného kopolyméru s vinylacetátom, napríklad nenasýteného monoméru, najmä

etylénu a N-metylolakrylamidu, alebo monoméru obsahujúceho epoxidovú funkčnú skupinu.

Ako príklady polyuretánov je možné uviesť zlúčeniny získané reakciou aspoň jedného polyizokyanátu a aspoň jedného polyolu. Preferované sú polyuretány získané z polyolov s alifatickým a/alebo cykloalifatickým reťazcom.

Ako príklady epoxidov je možné uviesť zlúčeniny vykazujúce epoxidové číslo menšie ako 450, výhodne väčšie ako 180, získané najmä reakciou bisfenolu A a epichlórhydrínu, vo forme vodnej emulzie alebo v modifikovanej forme rozpustnej vo vode.

Ako príklady polyesterov je možné uviesť nasýtené alebo mierne nenasýtené polyestery. Tieto polyestery sa všeobecne používajú vo forme vodnej emulzie.

Kompozícia výhodne obsahuje kombináciu aspoň dvoch adhéznych činidiel, z ktorých aspoň jedno je tvorené polyvinylacetátom alebo polyuretánom. Výhodne je volená kombinácia polyvinylacetátu alebo polyuretánu a kopolyméru na báze vinylacetátu, alebo polyvinylacetátu a polyuretánu. Zvlášť výhodné sú kombinácie polyvinylacetátu a kopolyméru vinylacetát/N-metyloakrylamid, polyuretánu a kopolyméru vinylacetát/epoxid alebo etylén/vinylacetát (EVA), a polyuretánu a polyvinylacetátu.

Ďalej môže byť do šlichtovacej kompozície zavedené plastifikačné činidlo, ktorého úlohou je urobiť flexibilnejšími stavebné polymérne reťazce adhézneho činidla (činidiel), najmä ak je tvorené homopolymérmami alebo kopolymérmami vinylacetát/N-metylolakrylamid. Plastifikačné činidlo umožňuje znížiť teplotu skleného prechodu T_g adhézneho činidla, čo zlepšuje "prispôsobivosť" zmesi rezaných vlákien a živice, to znamená schopnosť sledovať tvar formy, a preto je zvlášť výhodné pri zložitom tvare. Plastifikačné činidlo je všeobecne zvolené z derivátov glykolu, ako sú napríklad alkylénglykoldibenzoáty a výhodne etylénglykoldibenzoát a/alebo propylénglykoldibenzoát.

Množstvo plastifikačného činidla v šlichtovacej kompozícii veľmi zreteľne závisí od stupňa flexibility, ktorý je treba prepožičať vláknu, rozumie sa však, že vlákno musí byť dostatočne tuhé pre umožnenie jeho správneho rozdelenia v živici. Ak je použitý jeden alebo viac homopolymérov vinylacetátu, sám alebo v kombinácii s kopolymérom vinylacetát/N-metylolakrylamid, jeho množstvo je také, že hmotnostný pomer plastifikačného činidla k celkovému množstvu homopolyméru a kopolyméru vinylacetát/N-metylolakrylamid je 0,05 až 0,3, výhodne 0,10 až 0,15, vyjadrené na báze sušiny.

Kompozícia môže tiež obsahovať aspoň jedno lubrikačné a/alebo antistatické činidlo, ktorého úlohou je najmä chrániť vlákna proti mechanickému oteru pri ich výrobe. Toto činidlo je všeobecne zvolené z kationových zlúčenín typu polyalkylénimidov a neiónových zlúčenín esterov mastných kyselín a poly(alkylénglykolov), poly(oxyalkylénov), napríklad poly(etylénglykol)monolaurát, alebo z poly(oxyalkylénovaných) mastných amidov, ako sú polyoxyetylénované hydrogénované lojové amidy.

Sklené vlákna potiahnuté šlichtovacou kompozíciou podľa vynálezu vykazujú stratu žiháním menšiu ako 1,5 %, výhodne 0,9 až 1,3 %.

Všeobecne, sklené vlákna podľa vynálezu sú vo forme zvitkov základných vlákien, ktoré sú podrobené tepelnému spracovaniu. Toto spracovanie je určené v zásade na odstránenie vody zavedenej do šlichtovacej kompozície a, ak je potrebné, na urýchlenie zosieťovania adhézneho činidla. Podmienky spracovania zvitku môžu byť rôzne podľa hmotnosti zvitku. Sušenie sa všeobecne uskutočňuje pri teplote okolo 110 až 140 °C po dobu niekoľkých hodín, výhodne 12 až 18 hodín.

Ako už bolo uvedené, takto získané základné vlákna sa odoberajú zo zvitku a spájajú sa s viac ďalšími základnými vláknami do prameňa, ktorý sa potom navíja na rotujúci nosič pre vytvorenie pradena. Neočakávane bolo zistené, že nanášaním kompozície obsahujúcej kationové antistatické činidlo typu kvartérnej amóniovej soli na vlákna je možné zlepšiť spôsobilosť vlákien na rezanie. Nanesením vyššie uvedenej kompozície na základné vlákna, po ich odobraní zo zvitku a spradení do prameňa, je tak významne zvýšená životnosť

čepelí. Vlákna sa výhodne povliekajú vodnou kompozíciou obsahujúcou 20 až 35 % hmotn., výhodne okolo 25 % hmotn. kokotrimetylamóniumchloridu.

Vlákna potiahnuté šlichtovacou kompozíciou podľa vynálezu, vhodne kompozíciou opísanou v predchádzajúcom odstavci, môžu pozostávať zo skla akéhokoľvek druhu, pokiaľ je vhodné pre zvlákňovanie, napríklad zo skla typu E, C alebo AR, výhodne z E-skla.

Tieto vlákna pozostávajú z jednotlivých vlákien s priemerom, ktorý môže byť v širokých medziach, napríklad 9 až 24 μm , výhodne 10 až 15 μm , ešte výhodnejšie 11 až 13 μm .

Vlákna majú výhodne jemnosť 40 až 70 tex, ešte výhodnejšie okolo 57 tex. Preto, dokonca i keď sú použité jednotlivé vlákna s pomerne veľkým priemerom, majú vlákna prijateľnú tuhosť a sú schopné dokonale sledovať tvar formy. Okrem toho, rezané vlákna sú v priebehu súčasného striekania v živici rovnomerne a homogénne rozdelené, čo umožňuje vynikajúce vystuženie.

Ďalším predmetom vynálezu je šlichtovacia kompozícia pre povliekanie uvedených sklenených vlákien, ktorá sa vyznačuje tým, že obsahuje

- aspoň jeden bissilán (A) zodpovedajúci vyššie uvedenému všeobecnému vzorcu,
- aspoň jeden monosilán (B),
- aspoň jedno adhézne činidlo,
- aspoň jedno lubrikačné činidlo a
- vodu.

Výhodne šlichtovacia kompozícia obsahuje

- 0,05 až 0,4 % hmotn. bissilánu (A),
- 0,05 až 0,4 % hmotn. monosilánu (B),
- 3,9 až 6,8 % hmotn. adhézneho činidla,
- 0,01 až 0,4 % hmotn. lubrikačného činidla, a
- aspoň 90 % hmotn. vody.

Výhodne šlichtovacia kompozícia obsahuje aspoň 93 % hmotn. vody a ešte výhodnejšie aspoň 94 % hmotn. vody.

Je možné pridať do šlichtovacej kompozície tiež iné silány. V tom prípade celkový obsah silánov neprevyšuje 1 % hmotn. kompozície, výhodne 0,8 % hmotn.

Obsah pevných látok v šlichtovacej kompozícii je všeobecne 2 až 10 %, prednostne 4 až 8 % a výhodne okolo 6 %.

Predmetom vynálezu sú tiež kompozity obsahujúce sklené vlákna potiahnuté touto šlichtovacou kompozíciou. Tieto kompozity obsahujú aspoň jeden termosetický polymérny materiál, výhodne polyester a/alebo epoxid, a sklené vlákna, z ktorých aspoň časť tvoria sklené vlákna podľa vynálezu. Obsah skla v kompozite je všeobecne 20 až 40 % hmotn., výhodne 25 až 35 % hmotn. Navyše okrem zlepšenej spôsobilosti na rezanie sú sklené vlákna podľa vynálezu pozoruhodné tým, že poskytujú materiálu, ktorý vystužujú, lepšiu odolnosť voči starnutiu. To sa prejavuje najmä lepšou odolnosťou voči ohybovému napätiu a šmykovému namáhaniu, ako je naznačené v nasledujúcich príkladoch uskutočnenia, ktoré sú určené pre objasnenie vynálezu bez toho aby ho obmedzovali.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1 (porovnávací)

Bola pripravená šlichtovacia kompozícia obsahujúca (v % hmotnostných):

| | | |
|---|--|------|
| - | diaminosilán ⁽¹⁾ | 0,30 |
| - | vinyltrietoxysilán ⁽²⁾ | 0,30 |
| - | adhézne činidlo: polyvinylacetát ⁽³⁾ (MW 50 000) | 7,75 |

| | | | |
|---|---|------|-----|
| | adhézne činidlo: | | |
| | kopolymér vinylacetátu a N-metylolakylamidu ⁽⁴⁾ | 3,00 | |
| - | plastifikačné činidlo: | | |
| | zmes dietylénglykoldibenzoátu a propylén- glykoldibenzoátu ⁽⁵⁾ (hmotn. pomer 50:50) | 0,70 | |
| - | neiónové lubrikačné činidlo: | | |
| | polyetylénglykol 400 monolaurát ⁽⁶⁾ | 0,30 | |
| - | lubrikačné činidlo: | | |
| | polyetylénimid s voľnými amidovými funkčnými skupinami ⁽⁷⁾ | 0,05 | |
| - | voda | do | 100 |
| - | kyselina mravčia pre nastavenie pH 4. | | |

3600 litrov tejto šlichtovacej kompozície bolo pripravených nasledovne:

Aminosilán a potom o 20 minút neskôr vinyltrietoxysilán boli zavedené do prvej nádoby obsahujúcej roztok pozostávajúci z 1800 l vody a 1,5 kg kyseliny mravčej (80 % objemovo). V prípade potreby bolo pH roztoku nastavené pridaním kyseliny mravčej na približne 4,5.

Obe adhézne činidlá boli postupne zavedené do druhej nádoby, zmes bola za miešania nariedená vodou na približne 400 litrov, a bolo pridané plastifikačné činidlo a neiónové lubrikačné činidlo⁽⁶⁾. Zmes bola miešaná po dobu aspoň 15 minút a nariedená vodou na 1000 litrov.

Vďaka kombinácii plastifikačného činidla a neiónového lubrikačného činidla je tento krok "plastifikácie" krátky.

Lubrikačné činidlo⁽⁷⁾ bolo zavedené do tretej nádoby a zriedené na 10 až 20 násobok svojej hmotnosti vodou.

Plastifikovaná zmes z druhej nádoby a lubrikačné činidlo z tretej nádoby boli prevedené do prvej nádoby a objem bol doplnený vodou na 3600 l. V prípade potreby bolo pH šlichtovacej kompozície nastavené pridaním kyseliny

mravčej na približne 4. Obsah pevných látok v kompozícii bol 7 %.

Šlichtovacia kompozícia takto získaná bola použitá na povliekanie, známym spôsobom, jednotlivých vlákien z E-skla s priemerom približne 12 μm vyťahovaných z prúdov roztaveného skla vytekajúcich z 2400 otvorov zvlákňovacieho zariadenia, pričom tieto vlákna boli následne spriadané do formy zvitku základného vlákna s jemnosťou 57 tex.

Zvitok bol následne sušený pri 130 °C po dobu 12 hodín.

Základne vlákna boli odoberané zo zvitkov a spriadané do prameňov pozostávajúcich zo 42 základných vlákien, tvoriacich prvú partiu. Druhá partia prameňov bola získaná odoberaním základných vlákien zo zvitkov a nanášaním vodného antistatického roztoku obsahujúceho 25 % hmotn. kokotrimetylamóniumchloridu⁽⁸⁾ (pH nastavené na hodnotu 4 pridaním kyseliny mravčej, nanesené množstvo vzťahnuté na sušinu 0,06 %) na zobratý prameň.

Vlákna odvinuté zo zvitku boli vložené do rezacieho zariadenia obsahujúceho dve čepele, čepeľ vyrobenú z tvrdej ocele a čepeľ vyrobenú z rýchlo sa opotrebovávajúcej "mäkkej" ocele (tepelná úprava pri 550 °C), a senzora sily a teploty. Rezanie, uskutočňované pri teplote 20 °C a relatívnej vlhkosti 40 %, bolo nastavené na vytvorenie rezaných vlákien s dĺžkou 25 mm. Spôsobilosť k rezaniu bola meraná ako hmotnosť sklenených vlákien, ktoré bolo možné narezať do výskytu vlákien dvojnásobnej dĺžky (2x25 mm). Hodnota 1 bola priradená hmotnosti rezaných vlákien získaná s vláknami, ktoré boli podrobené prídavnému kroku antistatickej úpravy, a táto hodnota bola použitá ako referenčná hodnota pre meranie spôsobilosti na rezanie. S neupravenými vláknami bola spôsobilosť na rezanie 0,7.

Príklad 2

Príprava bola uskutočnená ako v príklade 1, s tou modifikáciou, že silány použité v šlichtovacej kompozícii tvorili (v % hmotn.):

- bissilán:
aminobis(propyltrimetoxysilán)⁽⁹⁾ 0,20
- nenasýtený monosilán:
zmes metakrylamidopropyltrimetoxysilánu a
metakrylamidopropyltriethoxysilánu⁽¹⁰⁾ 0,25

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých resp. nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 4,5 resp. 1,5 .

Príklad 3

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 2, s tou modifikáciou, že obsah silánov bissilánu⁽⁹⁾ resp. monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,16 resp. 0,20 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých antistatickým činidlom bola 4,5.

Príklad 4

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 2, s tou modifikáciou, že obsah silánov bissilánu⁽⁹⁾ resp. monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,10 resp. 0,125 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých antistatickým činidlom bola 1,8.

Príklad 5

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 2, s tou modifikáciou, že obsah silánov bissilánu⁽⁹⁾ resp. monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,15 resp. 0,25 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých resp. nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 1,3 resp. 0,6.

Príklad 6

Bola pripravená šlichtovacia kompozícia obsahujúca (v % hmotn.):

- bissilán:
aminobis(propyltrimetoxysilán)⁽⁹⁾ 0,20
nenasýtený monosilán:
zmes metakrylamidopropyltrimetoxysilánu a
metakrylamidopropyltriethoxysilánu⁽¹⁰⁾ 0,20
- adhézne činidlo:
alifatický/cykloalifatický polyuretán⁽¹¹⁾ 4,10
- adhézne činidlo:
kopolymér vinylacetát/epoxid⁽¹²⁾ 7,70
- lubrikačné činidlo:
polyoxyetylénovaný hydrogénovaný lojový amid⁽¹³⁾ 0,14
- lubrikačné činidlo:
polyetylénimid s voľnými amidovými funkčnými
skupinami⁽⁷⁾ 0,02
- LiCl 0,10
- voda do 100
- kyselina mravčia pre nastavenie pH 5.

Obsah pevných látok v šlichtovacej kompozícii bol 5,85 %.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 2,2.

Príklad 7

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 6, s tou modifikáciou, že obsah monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,10 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 6,0.

Príklad 8

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 6, s tou modifikáciou, že obsah každého zo silánov^{(9),(10)} bol 0,17 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 2,5.

Príklad 9

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 6, s tou modifikáciou, že obsah každého zo silánov^{(9),(10)} bol 0,23 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 2,2.

Príklad 10

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 6, s tou modifikáciou, že obsah silánov⁽⁹⁾ resp. monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,17 resp. 0,23 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 1,3.

Príklad 11

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 6, s tou modifikáciou, že obsah silánov bissilánu⁽⁹⁾ resp. monosilánu⁽¹⁰⁾ bol 0,23 resp. 0,17 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých antistatickým činidlom bola 5,2.

Príklad 12

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 11, s tou modifikáciou, že adhézne činidlo⁽¹²⁾ bolo nahradené 6,5 % hmotn. kopolyméru etylén/vinylacetát⁽¹⁴⁾.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých resp. nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 8,1 resp. 2,7.

Príklad 13

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 11, s tou modifikáciou, že adhézne činidlo⁽¹²⁾ bolo nahradené 8,7 % hmotn. polyvinylacetátu⁽¹⁵⁾.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 5,0.

Príklad 14

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 13, s tou modifikáciou, že obsah adhézneho činidla⁽¹¹⁾ bol 2,55 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie potiahnutých resp. nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 3,5 resp. 2,3.

Príklad 15

Príprava bola uskutočňovaná za podmienok príkladu 13, s tou modifikáciou, že obsah adhézneho činidla⁽¹⁵⁾ bol 6,8 % hmotn.

Miera spôsobilosti vlákien na rezanie nepotiahnutých antistatickým činidlom bola 4,1.

Príklady 16 až 18

Vlastnosti sklenených vlákien potiahnutých šlichtovacou kompozíciou boli vyhodnotené za nasledujúcich podmienok:

- **Suché striekanie**

Sklené vlákna odobraté zo zvitkov boli zavedené do striekacej pištole (Vénus od firmy Matrasur), ktorá umožňuje ich rezanie a striekanie horizontálne bez pridávania živice. Bola hodnotená kvalita odvinutia vlákien a vlastnosti rezaných vlákien (tuhosť, odvláknenie a zhlukovanie).

- **Súčasné striekanie**

Vyhodnotenie bolo uskutočňované za podmienok suchého testu podľa predchádzajúceho odstavca, tentokrát v prítomnosti nenasýtenej ortoftalovej polyesterovej živice (Norsodyn S 2010 V od firmy Crav Valley), ktorá má viskozitu 5,6 poise pri 18 °C, je málo reaktívna a nie je tixotropná. Živica a rezané vlákna boli súčasne striekané na steny formy vo forme schodiska ktoré malo zvislú stenu s výškou 1 m, potom schod s hrúbkou 0,2 m a výškou 0,2 m, a nakoniec vodorovnú stenu s dĺžkou 1 m. Bol hodnotený vzhľad koberca, rýchlosť zmáčania, finálna impregnácia ("jadro") a pevnosť zvislej steny. Obsah skla vo finálnom kompozite bol okolo 30 %.

- **Mechanické vlastnosti kompozitov**

Sklené vlákna boli použité na vytvorenie doštičky s paralelnými vláknami podľa normy ISO 9291. Z tejto doštičky boli narezané skúšobné vzorky a použité na meranie pevnosti v ohybe resp. šmykovej pevnosti za podmienok normy ISO 14125 resp. 14130.

Výsledky, zodpovedajúce skleným vláknám z príkladov 1, 2 a 4, ktoré boli podrobené spracovaniu antistatickým činidlom, sú porovnané v tabuľke 1 (príklady 16, 17 a 18).

V tejto tabuľke je hodnotenie týkajúce sa suchého striekania a súčasného striekania vyjadrené v nasledujúcej stupnici hodnôt: 1 = veľmi zlé, 2 = zlé, 3 = dostatočné, 4 = dobré a 5 = veľmi dobré.

Tabuľka 1

| | Pr. 16 (porovnávací) | Pr. 17 | Pr. 18 |
|---------------------------------|-------------------------|--------|--------|
| Suché striekanie | | | |
| Tuhosť | 4 | 4 | 3,5 |
| Odvláknenie | 3,5 | 4 | 4 |
| Zhlukovanie | 4,5 | 5 | 5 |
| Súčasné striekanie | | | |
| Vzhľad koberca | 4 | 3,5 | 3,5 |
| Rýchlosť zmáčania | 3 | 2,5 | 3 |
| Finálna impregnácia | 4 | 4,5 | 5 |
| Pevnosť zvislej steny | 4 | 5 | 4,5 |
| Doštičky s paralelnými vláknami | | | |
| - pevnosť v ohybe(MPa) | | | |
| počiatočná | 2426 | 2588 | 2602 |
| po 24 hodinách | 1436 | 2201 | 2003 |
| úbytok (%) | 41 | 15 | 23 |
| - šmyková pevnosť (MPa) | | | |
| počiatočná | 51 | 73 | 69 |
| po 24 hodinách | 31 | 55 | 43 |
| úbytok (%) | 40 | 25 | 38 |

Z tabuľky 1 je zrejmé, že sklené vlákna z príkladov 17 a 18 podľa vynálezu sa pri striekaní, najmä suchom striekaní, chovajú podobne ako vlákna podľa doterajšieho stavu techniky ilustrované príkladom 16. Pokiaľ ide špeciálne o súčasné striekanie, je zrejmé, že s vláknami podľa vynálezu je

dosiahnuté rovnako zlepšenie finálnej impregnácie a pevnosti zvislej steny. Hoci vykazujú trocha nižšiu úroveň, vzhľad koberca a rýchlosť zmáčania zostávajú v medziach, ktoré sú plne vyhovujúce pre uvažovanú aplikáciu.

Ďalej je potrebné poznamenať, že kompozity obsahujúce sklenené vlákna podľa vynálezu celkom neočakávane vykazujú zreteľne zlepšenú odolnosť voči starnutiu. Hodnoty pevnosti v ohybe a šmykové pevnosti vykazujú úbytok (v %), ktorý je menší ako pri kompozite podľa porovnávacieho príkladu, najmä v prípade kompozitu s vláknami podľa príkladu 17.

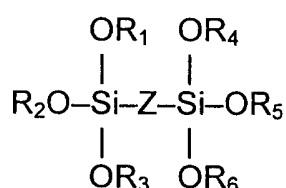
Sklenené vlákna potiahnuté šlichtovacou kompozíciou, ktoré obsahujú kombináciu bissilánu (A) a monosilánu (B) sú pozoruhodné tým, že majú lepšiu spôsobilosť na rezanie, umožňujú zachovanie mechanických výstužných vlastností a lepšie chovanie za podmienok starnutia, za podmienok normálneho použitia.

-
- (1) dostupný pod označením "Silquest® A-1126" od WITCO
 - (2) dostupný pod označením "Silquest® A-151" od WITCO
 - (3) dostupný pod označením "Vinamul® 8852" od VINAMUL
 - (4) dostupný pod označením "Vinamul® 8828" od VINAMUL
 - (5) dostupný pod označením "K-Flex® 500" od AKZO CHEMICAL
 - (6) dostupný pod označením "Nopalcol® 4L" od HENKEL CORPORATION
 - (7) dostupný pod označením "Emery® 6717" od HENKEL CORPORATION
 - (8) dostupný pod označením "Arquad® C35" od AKZO NOBEL CHEMICALS
 - (9) dostupný pod označením "Silquest® A-1170" od WITCO CORPORATION
 - (10) dostupný pod označením "Silquest® Y-5997" od CK WITCO CORPORATION
 - (11) dostupný pod označením "Neoxil® 9851" od DSM ITALIA
 - (12) dostupný pod označením "Fulatex® 8022" od H.B.FULLER FRANCE
 - (13) dostupný pod označením "Ethomid® HT23" od AKZO CHEMICAL
 - (14) dostupný pod označením "Vinamul® 1367" od VINAMUL
 - (15) dostupný pod označením "Mowilith® D43" od HOECHST

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sklené vlákna potiahnuté v podstate vodnou šlichtovacou kompozíciou, **vyznačujúce sa tým**, že uvedená kompozície obsahuje kombináciu

- aspoň jedného bissilánu (A) všeobecného vzorca



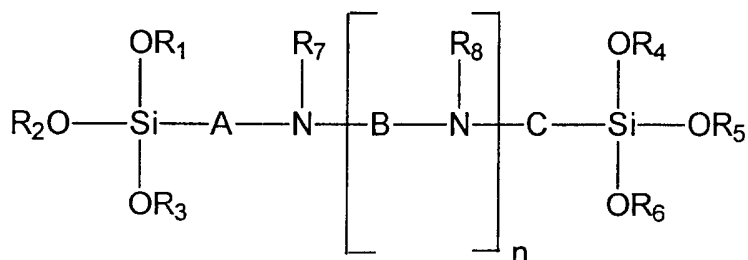
kde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ a R₆ sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú alkylové zvyšky s 1 až 6 atómami uhlíka, výhodne s 1 až 3 atómami uhlíka,

Z predstavuje uhľovodíkový reťazec s 1 až 16 atómami uhlíka, ktorý môže mať jeden alebo viac heteroatómov N, O a/alebo S, pričom Z neobsahuje výlučne O,

- a aspoň jedného nenasýteného monosilánu (B) zvoleného z vinylsilánov a (met)akrylosilánov.

2. Sklené vlákna podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že bissilán (A) zodpovedá všeobecnému vzorcu



kde

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 a R_6 majú význam uvedený vyššie,

A, B a C sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú uhľovodíkový reťazec s 1 až 16 atómami uhlíka, pričom súčet atómov uhlíka v reťazcoch A, B a C je menší alebo rovný 16,

n je 0, 1, 2 alebo 3,

R_7 a R_8 sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú H alebo metylovú alebo etylovú skupinu.

3. Sklené vlákna podľa nároku 2, **vyznačujúce sa tým**, že bissilán (A) zodpovedá vyššie uvedenému všeobecnému vzorcu, v ktorom

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 a R_6 sú rovnaké a predstavujú metylovú alebo etylovú skupinu,

A a C sú rovnaké alebo rôzne a predstavujú metylénovú, etylénovú alebo propylénovú skupinu,

B predstavuje etylénovú skupinu,

n je 0 alebo 1,

R_7 a R_8 predstavuje atóm vodíka.

4. Sklené vlákna podľa nároku 3, **vyznačujúce sa tým**, že bissilán (A) zodpovedá vyššie uvedenému všeobecnému vzorcu, v ktorom

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 a R_6 sú rovnaké a predstavujú metylovú skupinu,

A a C predstavujú propylénovú skupinu,

n je 0,

R_7 a R_8 predstavujú atóm vodíka.

5. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 4, **vyznačujúce sa tým**, že monosilán (B) je zvolený z (met)akrylosilánov.

6. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 5, **vyznačujúce sa tým**, že monosilán (B) je zvolený z ((met)akryloxyalkyl)trialkoxysilánov a (met)akrylamidoalkyltrialkoxysilánov.

7. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 6, **vyznačujúce sa tým**, že hmotnostný pomer bissilán (A)/monosilán (B) je 0,1 až 6, výhodne 0,3 až 3.

8. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 7, **vyznačujúce sa tým**, že šlichtovacia kompozícia ďalej obsahuje aspoň jedno adhézne činidlo.

9. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 8, **vyznačujúce sa tým**, že šlichtovacia kompozícia ďalej obsahuje aspoň jedno lubrikačné činidlo.

10. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 9, **vyznačujúce sa tým**, že pozostávajú z jednotlivých vlákien s priemerom 9 až 24 μm .

11. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 10, **vyznačujúce sa tým**, že vykazujú jemnosť 40 až 70 tex.

12. Sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 11, **vyznačujúce sa tým**, že vykazujú stratu žíhaním menšiu ako 1,5 %, výhodne 0,9 až 1,3 %.

13. Šlichtovacia kompozícia na povliekanie sklenených vlákien podľa niektorého z nárokov 1 až 12, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje

- aspoň jeden bissilán (A) zodpovedajúci vyššie uvedenému všeobecnému vzorcu,
- aspoň jeden monosilán (B),
- aspoň jedno adhézne činidlo,
- aspoň jedno lubrikačné činidlo, a
- vodu.

14. Kompozícia podľa nároku 13, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje

- 0,05 až 0,4 % hmotn. bissilánu (A),
- 0,05 až 0,4 % hmotn. monosilánu (B),
- 3,9 až 6,8 % hmotn. adhézneho činidla,
- 0,01 až 0,4 % hmotn. lubrikačného činidla, a
- aspoň 90 % hmotn. vody.

15. Kompozícia podľa nároku 13 alebo 14, **vyznačujúca sa tým**, že vykazuje obsah pevnej látky 2 až 10 % hmotn., výhodne 4 až 8 % hmotn.

16. Kompozit obsahujúci aspoň jeden termosetický polymérny materiál a výstužné sklené vlákna, **vyznačujúci sa tým**, že všetky alebo aspoň časť vlákien tvoria sklené vlákna podľa niektorého z nárokov 1 až 12.

17. Kompozit podľa nároku 16, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje 20 až 40 % hmotn. skla.

18. Kompozit podľa nároku 16 alebo 17, **vyznačujúci sa tým**, že polymérny materiál je polyester a/alebo epoxid.