



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 03 C 25/02
C 08 K 7/14
C 08 J 5/08

⑫ PATENTSCHRIFT A5



615 653

| | |
|--|---|
| <p>⑳ Gesuchsnummer: 7010/75</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 30.05.1975</p> <p>③① Priorität(en): 01.06.1974 DE 2426657 01.06.1974 DE 2426654 01.06.1974 DE 2426656 01.06.1974 DE 2426655</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.02.1980</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1980</p> | <p>⑦③ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Klaus Friedrich, Leverkusen (DE) Dr. Gerhard Heinze, Schildgen (DE) Dr. Dietrich Michael, Krefeld-Bockum (DE) Dr. Manfred Schön, Köln (DE) Dr. Peter Markusch, Köln (DE) Dr. Ulrich Haberland, Krefeld (DE) Dr. Dieter Dieterich, Leverkusen (DE) Dr. Josef Merten, Korchenbroich (DE) Dr. Helmut Reiff, New Martinsville/WV (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p> |
|--|---|

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Glasfasern zur Verstärkung von thermoplastischen Kunststoffen.

⑤⑦ Die Glasfasern werden durch Auftragen einer wässrigen Schlichte hergestellt. Dabei enthält die Schlichte als Filmbildner eine wässrige Polyurethan-Ionomer-Dispersion und als Haftmittel setzt man ein Epoxyalkylalkoxysilan ein. Als Haftmittel können aber auch die folgenden Kombinationen verwendet werden:

- a) Epoxyalkyl-alkoxysilan und Aminoalkyl-alkoxysilan oder
- b) Epoxyalkyl-alkoxysilan und niedermolekulares, aliphatisches, primäres oder sekundäres Monoamin oder
- c) Aminoalkyl-alkoxysilan und niedermolekulares Monoepoxid.

Die verstärkten Glasfasern weisen besonders gute mechanische Eigenschaften auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Glasfasern für die Verstärkung von thermoplastischen Kunststoffen durch Auftragen einer wässrigen Schlichte, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte als Filmbildner eine wässrige Polyurethan-Ionomer-Dispersion und als Haftmittel ein Epoxyalkyl-alkoxysilan oder eine der folgenden Kombinationen a, b oder c:

- a) Epoxyalkyl—alkoxysilan und Aminoalkyl—alkoxysilan;
- b) Epoxyalkyl—alkoxysilan und niedermolekulares, aliphatisches, primäres oder sekundäres Monoamin;
- c) Aminoalkyl—alkoxysilan und niedermolekulares Monoepoxid;

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte weitere Zusätze enthält, wie z. B. Gleitmittel, Netzmittel und Antistatika.

3. Schlichte zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Filmbildner eine wässrige Polyurethan-Ionomer-Dispersion und als Haftmittel ein Epoxyalkylalkoxysilan oder eine der Kombinationen a, b oder c gemäss Anspruch 1 enthält.

4. Schlichte nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Zusätze enthält, wie z. B. Gleitmittel, Netzmittel und antistatische Mittel.

5. Schlichte nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polyurethan-Dispersion eine Polyurethan-Anionomer-Dispersion ist.

6. Schlichte nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polyurethan-Dispersion eine Polyurethan-Kationomer-Dispersion ist.

7. Schlichte nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Polyurethanionomeren einen Ionengruppengehalt von 5 bis 30 Milliäquivalenten pro 100 g Trockensubstanz aufweisen.

8. Schlichte nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die als Filmbildner verwendete Polyurethan-Ionomer-Dispersion eine mittlere Teilchengrösse von 0,05 bis 0,5 Mikron aufweist und dass sie Mikrogelcharakter besitzt.

9. Schlichte nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass solche Dispersionen von Polyurethan-Ionomeren verwendet werden, welche beim Auftrocknen einen Film liefern, der eine Zugfestigkeit von $> 50 \text{ kp/cm}^2$, vorzugsweise $> 100 \text{ kp/cm}^2$, eine Bruchdehnung von 100 bis 600%, eine Shore-A-Härte von 50 bis 90 und eine Wasserquellung von weniger als 30% aufweist.

10. Verwendung von Glasfasern, hergestellt gemäss dem Verfahren in Anspruch 1 als Verstärkung bei der Herstellung von glasfaserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glasfasern für die Verstärkung von thermoplastischen Kunststoffen, wie z. B. Polyamide, Polycarbonate oder Polyester.

Es ist bekannt, Glasfasern in Form von vorzugsweise geschnittenen Strängen, die sich aus Bündeln von Endlosfasern zusammensetzen, welche miteinander verbunden sind, zum Verstärken von thermoplastischen Kunststoffen zu verwenden. Um eine gute Verstärkungswirkung in der Polymer-Matrix zu erreichen, ist es notwendig, dass die Glasfaserstränge vor ihrer Einarbeitung in das Polymer ihren Zusammenhalt nicht verlieren, und dass die Überzugsmasse, welche die Glasfäden miteinander verbindet, eine feste Bindung (Haftung) zwischen der Polymer-Matrix und den Glasfasern herstellt, ohne dass

zwischen der Polymer-Matrix und der Überzugsmasse schädliche chemische Reaktionen eintreten, die zu unerwünschten Verfärbungen und partiellem Abbau des Polymeren führen können.

Die Überzugsmasse wird üblicherweise derart auf den Glasfasern erzeugt, dass die mit hoher Geschwindigkeit aus Spinddüsen gezogenen Glasfasern sofort nach dem Erstarren, d. h. noch vor dem Aufwickeln, mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung (Walzensystem oder Sprühhvorrichtung) beschichtet werden, d. h. mit einem wässrigen Gemisch, das üblicherweise mindestens einen Filmbildner und ein Haftmittel neben anderen Zusätzen enthält und «Schlichte» genannt wird, getränkt und anschliessend bei Temperaturen über 100°C getrocknet werden. Dabei ist unter «Trocknung» nicht allein die Entfernung von Wasser oder anderen flüchtigen Bestandteilen (Lösungsmittel) zu verstehen, sondern auch das Aushärten der Schlichtebestandteile, insbesondere des Filmbildners. Erst nach beendeter Trocknung hat sich die Schlichte in eine feste Überzugsmasse verwandelt. Diese Überzugsmasse soll eine problemlose Weiterverarbeitung (Konfektionierung) der Glasfaserstränge durch Umspulen und/oder Schneiden ermöglichen. Werden die Glasfaserstränge auf bekannte Weise zu Schnittglasseide («Chopped Strands») verarbeitet, ist es von grosser Bedeutung, dass dieses Produkt ein hohes Schüttgewicht besitzt, um teuren Transportraum sparen zu können. Ebenso wichtig ist es, dass die Schnittglasseide aus – gegebenenfalls sehr grossen – Behältern schnell und ohne Stauungen entleert werden und einwandfrei über entsprechende Dosiervorrichtungen (Schüttelrinnen o. ä.) einem Extruder zur Vermischung mit dem zu verstärkenden Polymeren zugeführt werden kann. Um den Glasfasersträngen bzw. der Schnittglasseide die dazu erforderlichen Eigenschaften wie guter Zusammenhalt der einzelnen Stränge, Flusenfreiheit und Rieselfähigkeit zu verleihen, ist es unumgänglich, sie mit einer Überzugsmasse zu versehen, d. h. sie zu beschichten. Ausser den bisher erwähnten Funktionen ist es eine wichtige Aufgabe der Schlichte bzw. der aus ihr entstehenden Überzugsmasse, die durch die Verstärkung mit beschichteten Glasfasern erhaltenen mechanischen Eigenschaften des glasfaserverstärkten Polymeren auch bei und nach Einwirkung von Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit oder nach Lagerung in kaltem, heissem oder siedendem Wasser möglichst weitgehend zu erhalten.

Die vielseitigen Anforderungen, die an Glasfasern gestellt werden müssen, insbesondere für den Fall, dass sie als Schnittglasseide zur Verstärkung von Polymeren verwendet werden sollen, konnten bis heute noch nicht zufriedenstellend erfüllt werden.

In den deutschen Offenlegungsschriften 1 922 441 und 2 300 368 werden nichtionische, härtbare, teilweise oder völlig blockierte Polyurethane als Filmbildner in Schichten für solche Glasfasern empfohlen, die zur Verstärkung von Polyamiden verwendet werden. Dabei werden zusätzlich als Haftmittel handelsübliche Silan-Haftvermittler wie γ -Aminopropyltriäthoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan oder N-(β -Aminoäthyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt. Die mit derartigen Schichten erreichbaren Verstärkungseffekte befriedigen nicht, insbesondere bezüglich der wichtigen mechanischen Eigenschaften von glasfaserverstärkten Polyamiden wie Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit.

Es ist ferner bekannt, dass unbeschichtete («wassergeschichtete») Glasfasern die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Schlagzähigkeit, von thermoplastischen Polyestern nur ungenügend verbessern. Daher, aber auch zur Sicherstellung einer einwandfreien Handhabung und Verarbeitung, z. B. durch Umspulen oder Schneiden nach bekannten Methoden,

ist es üblich, zur Verstärkung von thermoplastischen und härtbaren Polymeren, darunter auch von thermoplastischen Polyester, dienende Glasfasern mit einer Schlichte zu behandeln und dadurch auf ihnen einen festen Überzug zu schaffen. Dieser Überzug soll die Glasfasern vor mechanischer Beschädigung schützen, den Zusammenhalt der die Glasfaserstränge bildenden Vielzahl von Einzelfäden während der Konfektionierungs- und Verarbeitungsschritte zwischen ihrer Herstellung nach einem der bekannten Düsenziehverfahren und dem Einarbeiten in die zu verstärkenden Polymeren gewährleisten und vor allem einen echten Verbund zwischen den Glasfasern und dem Polymeren herstellen, der auch einer Einwirkung von Wasser weitgehend widersteht. Unter einem echten Verbund ist eine gute Haftung zwischen den beiden Komponenten des Glasfaser-Polymer-Verbundwerkstoffs zu verstehen, welche die notwendige Voraussetzung für einen optimalen Verstärkungseffekt der Glasfasern darstellt.

Es ist daher von grosser technischer Bedeutung, durch Entwicklung geeigneter Schichten für Glasfasern, insbesondere für die bekannten A-, C- und E-Glasfasern, dem mit diesen Fasern in Polymeren theoretisch erreichbaren Verstärkungseffekt möglichst nahe zu kommen.

Unter Schichten für Glasfasern werden wässrige Gemische verstanden, die als wesentliche Bestandteile einen Filmbildner und ein Haftmittel enthalten.

Der Filmbildner ist in der Regel ein emulgier- oder dispergierbares organisches Polymer. Das Haftmittel ist üblicherweise ein Silan-Haftmittel oder eine Chromkomplexverbindung wie z. B. das Produkt «Volan A» (Herst.: Du Pont, USA). Daneben enthalten die Schichten häufig Gleit- bzw. Schmiermittel, Antistatica, Emulgatoren und andere Zusatzstoffe.

Die für die Verstärkung von ungesättigten Polyesterharzen, sogenannten UP-Harzen, zu einer hohen Vollkommenheit entwickelten beschichteten Glasfasern sind für thermoplastische Polyester weniger geeignet. Auch die speziell für glasfaserverstärkte, thermoplastische Polyester empfohlenen Zusatzstoffe (Epoxysilane) zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dieser Materialien (vgl. DE-OS 2 206 804) befriedigen nur teilweise, da mit ihnen keine optimalen Werte solcher wichtiger mechanischer Eigenschaften wie der Kerbschlagzähigkeit und Biegefestigkeit erreicht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren für die Herstellung von Glasfasern mit speziell für die Verstärkung von thermoplastischen Kunststoffen, optimal geeigneten Oberflächenpräparationen zu entwickeln. Insbesondere soll die Biegefestigkeit und Kerbschlagzähigkeit der Verbundwerkstoffe aus Glasfasern und thermoplastischem Polymer verbessert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es daher, dass auf Glasfasern eine wässrige Schlichte aufgebracht wird, die als Filmbildner eine wässrige Polyurethan-Ionomer-Dispersion, als Haftmittel ein Epoxyalkyl-alkoxysilan oder eine der folgenden Kombinationen a, b oder c:

- a) Epoxyalkyl—alkoxysilan und Aminoalkyl—alkoxysilan;
 - b) Epoxyalkyl—alkoxysilan und niedermolekulares, aliphatisches, primäres oder sekundäres Monoamin;
 - c) Aminoalkyl—alkoxysilan und niedermolekulares Monoepoxid
- enthält.

Gegebenenfalls können weitere Zusätze, wie z. B. Gleitmittel, Netzmittel und Antistatica vorhanden sein.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Polyurethane sind gewöhnlich anionisch oder kationisch aufgebaut. Solche Polyurethan-Ionomere werden insbesondere deshalb verwendet, weil bei diesen in Wasser spontan dispergierenden Stoffen die Mitverwendung von Emulgatoren entfällt. Darin liegt ein Vorteil, weil dadurch Kosten eingespart

und insbesondere störende Nebenwirkungen, die auf dem hydrophilierenden Charakter von Emulgatoren beruhen und die sich im glasfaserverstärkten Thermoplasten als eine gewisse Anfälligkeit gegenüber dem Angriff von Wasser bemerkbar machen können, vermeidbar sind. Auch hat die Abwesenheit von Emulgatoren eine wesentlich verbesserte Filmbildung zur Folge, sowie stark erhöhte Wechselwirkung mit dem Substrat und dadurch verbesserte Hafteigenschaften.

Allgemein werden ionische Polyurethane als «Polyurethan-Ionomere» bezeichnet [vgl. D. Dietrich et al. in «Angewandte Chemie», 82, (1970), Seiten 53 bis 63]. Danach sind die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Polyurethan-Ionomeren Polyurethane, welche in grösseren Abständen ionische Zentren enthalten, d. h. sie sind heteropolymere mit ausgeprägter Segmentstruktur. Durch interchenare Wechselwirkungen (Coulomb-Kräfte und Wasserstoffbrücken) haben sie ähnliche Eigenschaften wie vernetzte Elastomere. In polaren organischen Lösungsmitteln vorliegende Polyurethan-Ionomere bilden bei Wasserzusatz spontan stabile wässrige Dispersionen mit dem Ionomeren als disperser Phase, so dass das sonst übliche Emulgieren entfällt. Nach Entfernung des organischen Lösungsmittels liegen die Polyurethan-Ionomeren als emulgator- und lösungsmittelfreie Dispersionen vor. Es ist ein wesentlicher Vorzug der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schichten, dass sie aus diesem Grunde weder Emulgatoren noch organische Lösungsmittel enthalten, welche die gewünschten Wirkungen von Schichten bzw. den aus diesen auf den Glasfasern entstehenden Überzugsmassen in der Kunststoff-Matrix beeinträchtigen können.

Die Unlöslichkeit von aus wässrigen Dispersionen der Polyurethan-Ionomeren abgeschiedenen Überzügen in Wasser und die Bildung dieser Überzüge selbst erklären sich aus der Bildung hydrophober Bindungen. Auch die technisch vorteilhafte hohe Alterungsbeständigkeit der wässrigen Polyurethan-Ionomer-Dispersionen wird daraus verständlich.

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der Polyurethan-Ionomeren ist ihr ausgezeichnetes Filmbildungsvermögen selbst bei niedrigen Temperaturen, welches praktisch dem von Lösungsmittelsystemen gleichkommt. Filme aus diesen Polymeren besitzen hohe Elastizität, Reiss- und Abriebfestigkeit, also Eigenschaften, die zu den wichtigsten Anforderungen an Filmbildner für Glasfaserschichten gehören. Ein weiterer Vorteil speziell anionischer Polyurethan-Ionomeren besteht in ihrer Elektrolytbeständigkeit und ihrer guten Verträglichkeit mit anderen Polymer-Dispersionen und Hilfsstoffen. Dies ist bei der Herstellung, Handhabung und Verarbeitung von Schichten für Glasfasern von grosser Bedeutung, weil die meisten derartigen Schichten zwei bis drei, oft sogar wesentlich mehr Bestandteile enthalten, so dass eine gute Verträglichkeit der Einzelkomponenten, insbesondere des mengenmässig dominierenden Filmbildners, eine technologisch und ökonomisch unabdingbare Voraussetzung für ihren Einsatz darstellt. Dies erhellt auch daraus, dass in der DE-OS 1 922 441 spezielle Zusatzstoffe beansprucht werden, welche die Neigung von nichtionischen Polyurethanen, aus ihren Dispersionen auszufallen und sich auf der Schlichteauftragsvorrichtung abzusetzen, wodurch häufig die aus den Spinn Düsen gezogenen Glasfasern brechen und damit Produktionsunterbrechungen eintreten, überwinden sollen.

Polyurethan-Ionomer-Dispersionen können nach den verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. nach dem Aceton-Verfahren oder dem Schmelzdispergiervorgang [vgl. hierzu D. Dieterich und H. Reiff, Angew. makromol. Chemie 26, 85, 101 (1972)].

Bevorzugt werden Dispersionen von Polyurethan-Ionomeren wie sie z. B. in «Angewandte Chemie» 82, 53 (1970) näher beschrieben werden. Ferner sind die nach dem Schmelz-

dispergiervfahren (z. B. nach DE-OS 1 770 068 und DE-OS 1 913 271) erhaltenen Ionomerdispersionen besonders geeignet.

Die besten Eigenschaften werden im allgemeinen mit solchen Dispersionen erhalten, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser von weniger als 1 Mikron und insbesondere von 0,05 bis 0,5 Mikron aufweisen. Weiterhin werden Dispersionen solcher Polyurethan-Ionomerer bevorzugt, die einen Ionengruppengehalt von 5 bis 30 Milliäquivalenten pro 100 g Trockensubstanz aufweisen.

Weiterhin sind solche kationischen oder anionischen Polyurethan-Dispersionen besonders bevorzugt, deren disperse Phase zumindest teilweise Mikrogel-Charakter aufweist. Der Mikrogel-Charakter sollte andererseits nicht zu stark ausgeprägt sein, da sonst unter Umständen das Filmbildungsvermögen beeinträchtigt wird. Besonders geeignete Dispersionen sind dadurch charakterisiert, dass sie beim Verdünnen mit etwa der 4- bis 10fachen Gewichtsmenge Tetrahydrofuran eine schwach opaleszierende Lösung liefern. Diese schwache und völlig gleichmässige Trübung ist in etwa 2 cm dicker Schicht vor allem im auffallenden Licht gut sichtbar. Die Trübung kann auch stärker sein, keinesfalls soll jedoch der Charakter einer milchigtrüben Dispersion beim Verdünnen mit Tetrahydrofuran erhalten bleiben. Andererseits soll keine klare «blanke» Lösung entstehen. Nach vorstehendem Kriterium geeignete Dispersionen unterliegen gewöhnlich beim Verdünnen mit Tetrahydrofuran sehr starker Quellung, so dass die erhaltenen schwachtrüben «Lösungen» beim Fließen keine glatte, sondern eine optisch «rauhe» Oberfläche aufweisen.

Das Kriterium des Mikrogel-Charakters gilt für solche Dispersionen, welche ausreagiert sind und keine Reaktivgruppen mehr enthalten.

Dispersionen, welche Reaktivgruppen oder reaktive Vernetzer enthalten, z. B. solche, wie sie in DE-OS 1 770 069 und 1 913 271 beschrieben sind, weisen zwar bevorzugt ebenfalls einen gewissen Mikrogel-Charakter auf, wenn sie als Glasfaserschlichte eingesetzt werden; sie können jedoch auch zum Zeitpunkt der Applikation völlig unvernetzt sein. Dies ist an der Bildung einer klaren Lösung beim Verdünnen mit Tetrahydrofuran zu erkennen. Bei Verwendung solcher unvernetzter Dispersionen muss allerdings gewährleistet sein, dass durch Weiterreaktion auf der Glasfaser sich ein vernetzter Überzug bildet. Dies bedeutet, dass eine Probe der eingesetzten Schlichte nach Trocknung und Auskondensieren bei 140°C einen in 80% wässrigem Tetrahydrofuran unlöslichen Film bilden muss. Polyurethandispersionen, die die bisher genannten Kriterien erfüllen, können aus einer Vielzahl von Monomerbausteinen in den verschiedensten Mengenverhältnissen hergestellt sein. Die Vielfalt der für den Aufbau von Polyurethan-Ionomeren gegebenen Möglichkeiten sind dem Fachmann bekannt. So können erfindungsgemäss geeignete Produkte, z. B. neben Urethangruppen auch Harnstoff-, Amid-, Ester-, Äther-, Thioäther-, Acetal-, Biuret-, Ureid-, Allophanat-, Carbodiimid-Einheiten enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester-Polyurethane, Polyester-polyurethanharnstoffe, Polyesteramid-polyurethane und Polyesteramid-polyurethanharnstoffe, Polyesterurethanbiurete.

Bevorzugte Aufbaukomponenten für die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Polyurethan-Dispersionen sind:

1. Polyesterdiöle des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 3000, hergestellt aus Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und Äthylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol. Besonders gute Glashaftung wird mit Produkten, welche Phthalsäure enthalten, erzielt.
2. Diisocyanate, insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische, z. B. Hexamethylen-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diisocyanato-dicyclohexylmethan.

3. Kettenverlängerungsmittel, wie die üblichen Glykole, Diamine, sowie tert.-Aminoglykole für kationische und Sulfonatoglykole bzw. Sulfonatodiamine für anionische Dispersionen.

5 Während anionische Polyurethan-Dispersionen, insbesondere solche, welche Sulfonatgruppen aufweisen, sich durch aussergewöhnliche Stabilität und hervorragende Verträglichkeit mit den verschiedensten Zusatzmitteln auszeichnen, liefern kationische Dispersionen einen besonders haftfesten Verbund auf Glas. Die Haftung vieler kationischer Polyurethan-ionomerer auf Glasfasern ist so hervorragend, dass unter günstigen Bedingungen auf die sonst übliche Mitverwendung teurer Silan-Haftvermittler verzichtet werden kann. Dies gilt besonders für auf Phthalatester-Basis aufgebaute Polyurethan-
10 Ionomere.

Weiterhin sind von ganz besonderem Interesse solche Polyurethan-Ionomer-Dispersionen, die wenigstens 0,1% an Formaldehyd oder eine äquivalente Menge an Methylolverbindungen enthalten, welche den vernetzten Charakter der
20 auskondensierten Schlichte gewährleisten. Bei nach dem Isocyanatpolyadditionsverfahren hergestellten Dispersionen beträgt die Menge an (gegebenenfalls gebundenem) Formaldehyd im allgemeinen 0,1 bis 0,8%, bezogen auf Feststoff; bei Dispersionen, welche aus oligomeren Vorstufen durch Form-
25 aldehyd-Polykondensation aufgebaut worden sind, ist die (gebundene) Formaldehyd-Menge wesentlich höher und liegt bevorzugt bei 2 bis 10%.

Ausserordentlich wasserfeste Polyurethan-Iomere sind solche, die durch Polyisocyanate oder andere reaktive Komponenten wie Formaldehyd oder seine Derivate zusätzlich chemisch vernetzt sind. Derartige Polymere sind daher zur
30 Verwendung für die im erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Glasfasern besonders geeignet.

Durch den Mikrogel- bzw. Gel-Charakter der Polyurethan-
35 Ionomer-Schlichte wird ein optimales Eigenschaftsbild erzielt: Einerseits lässt sich die Schlichte sehr gut auf das Glasfaser-substrat applizieren, und es wird auch bei niedrigen Temperaturen eine hervorragende dicht anliegende, homogene Film-
40 Schlichte in wünschenswerter Weise herabgesetzt und so eine gute Klebfreiheit der erhaltenen Rovings sowie sehr gute mechanische Eigenschaften der Glasfaser-Kunststoff-Verbunde erreicht. Hierzu trägt auch die über Methylolgruppen mög-
45 liche Verankerung der Schlichte sowohl auf der Glasfaser, als auch auf dem Kunststoff-Substrat bei. Diese günstige Kombination wünschenswerter Eigenschaften einer Glasfaserschlichte wurde bisher mit den Produkten gemäss Stand der Technik nicht erzielt.

Zur Erzielung optimaler Eigenschaften ist es weiterhin er-
50 forderlich, dass die dispergierten Polyurethan-Ionomeren selbst zu hochmolekularen Kunststoffen mit gutem Eigenschaftsbild aufzutrocknen. Bevorzugt sind solche Polyurethane, welche, wenn man ihre Dispersion auf eine flache Unterlage ausgiesst und trocknet, einen Film liefern, der folgende Werte aufweist:

- 55 Zugfestigkeit: höher als 50 kp/cm², vorzugsweise höher als 100 kp/cm².
- Bruchdehnung: 100 bis 600%
- Shore-A-Härte: 50 bis 90
- Wasserquellung bei 20°C: kleiner als 30%

Ganz besonders bevorzugt sind Dispersionen anionischer Polyurethane, insbesondere solche, welche Sulfonatgruppen oder Carboxylatgruppen aufweisen.

Die Konzentration der Polyurethan-Dispersion in einer im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf Polyurethan-
65 Feststoff. Konzentrationen unter 1 Gew.% geben nur einen ungenügenden Schutzfilm auf den Fasern, höhere Konzentrationen als 15 Gew.% ergeben zu dicke Überzugsschichten, die

zu einer Schwächung des mit diesen Fasern hergestellten Verbundwerkstoffs führen; ausserdem verbietet es sich aus Kostengründen, noch grössere Mengen Filmbildner auf die Fasern aufzubringen. Vorzugsweise wird die Konzentration der Polyurethan-Dispersion in der Schlichte zwischen 3 und 7 Gew. % gewählt. Der Auftrag einer solchen Schlichte auf die Fasern im Spinnprozess führt erfahrungsgemäss nach Verdampfung des Wassers zu einer Beladung der getrockneten Fasern mit Schlichtebestandteilen von etwa 0,4 bis 1,5 Gew. %, wobei der Filmbildner in der Regel mengenmässig überwiegt. Schlichtegehalte in diesem Bereich werden sowohl vom technischen Standpunkt als auch aus wirtschaftlichen Überlegungen für die Verstärkung von thermoplastischen Polyestern als optimal angesehen.

Das Molverhältnis der Komponenten eines im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Kombinations-Haftmittels kann zwar, wie erwähnt, zwischen 5:1 und 1:5 gewählt werden, jedoch ist es aus ökonomischen Gründen zweckmässig, die teurere Komponente, d. h. im Falle der Kombinationstypen a) und b) in aller Regel das Silan, im Falle des Kombinationstyps c) gegenwärtig das betreffende Epoxyalkyltrialkoxysilan, sparsam einzusetzen und dafür den Anteil der jeweils billigeren Komponente im Rahmen des oben genannten Molverhältnis-Bereichs entsprechend zu erhöhen.

Die Konzentration des Haftmittels in einer im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte kann 0,05 bis 1,5 Gew. % betragen, vorzugsweise jedoch 0,15 bis 0,75 Gew. %. Konzentrationen über 1,5 Gew. % sind wegen der hohen Silan-Kosten unwirtschaftlich. Bei Konzentrationen unter 0,05 Gew. % ist die Wirksamkeit des Haftmittels nicht ausreichend. Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,15 Gew. % sollen dann gewählt werden, wenn das Aufbringen der Schlichte auf die Glasfasern nicht während des Spinnprozesses, d. h. in Bruchteilen einer Sekunde, sondern beispielsweise durch Tränkung der Glasfasern in einem Schlichtebad erfolgt, die aus praktischen Gründen weitaus längere Zeiten erfordert, in welchen eine wesentlich höhere Ausnutzung der Schlichte möglich ist als beim Auftrag der Schlichte im Spinnprozess.

Im erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Epoxyalkylalkoxysilane sind Epoxyalkyltrialkoxysilane, Epoxyalkylalkyl-dialkoxysilane und Epoxyalkyl-aryl-dialkoxysilane. Vorzugsweise werden γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan verwendet.

Aus der Gruppe der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Aminoalkylalkoxysilane werden bevorzugt γ -Aminopropyltrialkoxysilane wie γ -Aminopropyltriäthoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan und (β -Aminoäthyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan verwendet.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren niedermolekularen, aliphatischen Monoamine sind primäre Amine mit 1 bis 6 C-Atomen sowie sekundäre Amine mit 1 bis 5 C-Atomen je organischem Rest wie Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Methyläthylamin, Methylpropylamin, Methylbutylamin, Äthylpropylamin, Äthylbutylamin, Methylamylamin, Äthylamylamin, Diamylamin.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren niedermolekularen Monoepoxide sind Alkylenoxide wie Äthylen-, Propylen-, Butylenoxid, Epihalogenhydrine wie Epichlorhydrin und Epibromhydrin und aromatische Monoepoxide wie Styroloxid.

Obwohl Glasfasern, die erfindungsgemäss mit wässrigen Polyurethan-Ionomer-Dispersionen in Kombination mit einem Epoxyalkyltrialkoxysilan beschlichtet werden, Thermoplast-Verbundkörper mit hervorragenden Eigenschaften ergeben, werden Haftmittelkombinationen gemäss den vorstehend genannten Gruppen a), b) oder c) bevorzugt, die gleichzeitig eine Epoxy- und eine Aminofunktion haben.

Besonders vorteilhafte Kombinations-Haftmittel des Typs b) bestehen aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und n-Propylamin.

Ein besonders vorteilhaftes Kombinations-Haftmittel des Typs c) besteht aus γ -Aminopropyltriäthoxysilan und Epichlorhydrin.

Besonders vorteilhafte Kombinations-Haftmittel des Typs a) bestehen aus γ -Aminopropyltriäthoxysilan und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan bzw. aus γ -Aminopropyltriäthoxysilan und β -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan.

Es ist zweckmässig, in einer im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte ein Gleitmittel mitzuverwenden. Dieses Gleitmittel kann aus folgenden Stoffgruppen gewählt werden: Polyalkylenglykole, höhere Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen, Polyolefin-Dispersionen. Das Gleitmittel wird zweckmässig in Konzentrationen von 0,05 bis 1 Gew. % angewendet. Die höheren Werte dieses Konzentrationsbereichs kommen insbesondere dann in Betracht, wenn als Gleitmittel eine Polyolefin-Dispersion gewählt wird. Die unteren Werte des genannten Konzentrationsbereichs werden dann bevorzugt, wenn als Gleitmittel ein Polyalkylenglykol oder ein höheres Fettsäureamid benutzt wird. Bei Benutzung einer Polyolefin-Dispersion ist darauf zu achten, dass sie im Falle der Verwendung eines anionischen Polyurethans als Filmbildner anionischen oder nichtionischen, im Falle der Verwendung eines kationischen Polyurethans kationischen oder nichtionischen Charakter besitzt, um eine gegenseitige Koagulation der Dispersionen in der Schlichte zu vermeiden. Von dieser Einschränkung abgesehen, ist die Auswahl eines geeigneten Gleitmittels aus den oben angeführten Stoffgruppen nicht kritisch. Das Gleitmittel wird zweckmässig deshalb mitverwendet, um die weitere Konfektionierung der Glasfasern zu erleichtern. Es hat jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die haftvermittelnde, d. h. die mechanischen Eigenschaften des Glasfaser-Polymer-Verbundwerkstoffs verbessernde Wirkung der erfindungsgemäss hergestellten Schichten.

Zur Herstellung der im erfindungsgemässen Verfahren beschichteten Glasfasern sind grundsätzlich sowohl die für die Glasseidenfabrikation verwandten, bekannten Glasstypen wie E-, A-, C- und S-Glas als auch die bekannten Glasstapelfasernerzeugnisse geeignet. Auch für Spezialzwecke entwickelte sogenannte Hochmodul- und Hochfestigkeitsgläser sind zur Herstellung von im erfindungsgemässen Verfahren beschichteten Glasfasern verwendbar. Unter den genannten Glasstypen für die Glasseidenherstellung (sogenannte Endlosfasern) besitzen die E-Glasfasern die grösste Bedeutung für die Verstärkung von Kunststoffen. Denn im Gegensatz zum A- und C-Glas ist E-Glas nahezu alkalifrei, woraus sich seine guten Elektroisoliereigenschaften und seine höhere Beständigkeit bei Einwirkung von Wasser oder Alkalien ableitet. Auch bezüglich der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls sind E-Glasfasern den A-Glasfasern überlegen.

E-, A-, S- und C-Glas haben folgende chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozenten (Richtwerte, nach Wende/Moebes/Marten «Glasfaserverstärkte Plaste», VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1969, 2. Auflage, S. 74):

| Bestandteile | E-Glas | A-Glas | C-Glas | S-Glas |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|
| | (für das Direktspinnverfahren) | | | |
| SiO ₂ | 53,2 | 65,9 | 65,0 | 65 |
| Al ₂ O ₃ | 14,8 | 3,8 | 4,0 | 25 |
| Fe ₂ O ₃ | — | 0,1 | — | — |
| CaO | 21,1 | 6,9 | 14,0 | — |
| MgO | 0,3 | 4,6 | 3,0 | 10 |
| B ₂ O ₃ | 9,0 | 2,3 | 5,0 | — |
| Na ₂ O + K ₂ O | 1,3 | 16,4 | 8,0 | — |

Die im erfindungsgemässen Verfahren beschichteten Glasfasern können zur Verstärkung von thermoplastischen Kunststoffen, die in ihrem Kettenaufbau regelmässig polare Gruppen enthalten, verwendet werden. Unter «polaren Gruppen» sollen solche verstanden werden, die unter den bekannten Einarbeitungsbedingungen von beschichteten Glasfasern in thermoplastische Kunststoffe in der Lage sind, derartige physikalische und/oder chemische Bindungen zu den erfindungsgemäss beschichteten Glasfasern zu bilden, dass ein deutlicher Verstärkungseffekt des Kunststoffs durch die Glasfasern nachweisbar ist, was z. B. durch Messung der Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit usw. an genormten Prüfkörpern erfolgen kann. In diesem Sinne sind polare Gruppen: primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen, Amid- und Imidgruppen, Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Äther-, Ion-Gruppen, Acetal-, Oxiran-, Oxetangruppen, Nitril- und Sulfongruppen. Besonders geeignet zur Verstärkung mit den im erfindungsgemässen Verfahren beschichteten Glasfasern sind Polyamide, Polycarbonate, thermoplastische Polyester wie Polyäthylen- und Polybutylenterephthalate, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere und Acrylnitril-Methylmethacrylat-Copolymere.

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll das erfindungsgemässe Verfahren noch näher erläutert werden:

Beispiel 1

a) Zusammensetzung der Schlichte

| | |
|--|--------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 1 (40% Feststoff) | 12,5 Gew. % |
| γ -Aminopropyltriäthoxysilan | 0,33 Gew. % |
| Epichlorhydrin | 0,17 Gew. % |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew. % |

b) Herstellung der Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 1

209 g (0,125 Mol) eines Hexandiol-Neopentylglykol-Polyadipats (mittleres Molgewicht 1670) werden bei 120° C im Wasserstrahlpumpenvakuum 30 Minuten unter Rühren entwässert. Man lässt auf 70° C abkühlen und fügt 38 g (0,226 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan hinzu. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 120° C gerührt. Nach Abkühlen auf 70° C gibt man 700 ml Aceton hinzu und reguliert die Badtemperatur auf 60° C, wodurch das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 55° C gehalten wird.

Man bereitet eine Verlängererlösung, bestehend aus 13,75 g einer wässrigen Lösung N-(2-Aminoäthyl)-2-aminoäthansulfonsaurem Natrium (43 Gew. % Feststoff) (0,0313 Mol), 1,90 g (0,0317 Mol) Äthylendiamin sowie 58 g Wasser, und gibt diese Verlängererlösung zu dem 55° C warmen Reaktionsgemisch, 5 Minuten wird nachgerührt, dann werden 270 ml destilliertes Wasser hinzugegeben, und anschliessend wird das Aceton im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert.

Die erhaltene feinteilige, anionische Polyurethan-Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 40 Gew. % auf, enthält bezogen auf Feststoff, 0,96 Gew. % SO_3^- -Gruppen und hat eine Teilchengrösse von 150 bis 200 m μ . Die disperse Phase besitzt Mikrogel-Charakter (schwachtrübe Lösung beim Verdünnen mit Tetrahydrofuran).

c) Herstellung der Schlichte

In einem Mischbehälter wird etwa die Hälfte des benötigten Wassers vorgelegt. Die Polyurethan-Dispersion wird unter Rühren hinzugefügt. Anschliessend erfolgt unter weiterem Rühren nacheinander die Zugabe der Polyäthylen-Dispersion, des Silans und des Epichlorhydrins. Der pH-Wert der Schlichte

wird nach Zusatz des restlichen Wassers mit Essigsäure auf 5,9 bis 6,0 eingestellt.

d) Herstellung des Glasfaser-Polycarbonat-Verbundwerkstoffs und Prüfung seiner Verfärbung und seiner mechanischen Eigenschaften

Mit der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte auf bekannte Weise imprägnierte E-Glasfasern werden in Gestalt von geschnittenen Strängen von 6 mm Länge, die aus je 400 Einzelfäden mit einem Durchmesser von 12 μ bestehen, in einen Doppelwellenextruder dosiert und dort mit geschmolzenem Polycarbonat «Makrolon 3200» (Herst.: Bayer AG, Leverkusen) vermischt und extrudiert. Aus dem 20 Gew. % Glasfasern enthaltenden Makrolon-Granulat werden auf einer Schneckenextruderprüfmaschine Prüfkörper hergestellt. An diesen Prüflingen werden nach den unten genannten Normvorschriften folgende mechanische Eigenschaften gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1627 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 61,8 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 15,0 cmkp/cm ² |

Das glasfaserverstärkte Polycarbonat ist praktisch farblos. Aus dem Fehlen einer störenden Verfärbung des verstärkten Polycarbonats und aus dem bisher nicht erreichten Niveau der angegebenen mechanischen Eigenschaften geht die Überlegenheit der erfindungsgemäss beschichteten Glasfasern klar hervor.

Beispiel 2

Zur weiteren Verdeutlichung des technischen Fortschritts der Erfindung soll ein Vergleich mit einem glasfaserverstärkten Polycarbonat («Makrolon 3200») dienen, das auf dieselbe oben angegebene Weise mit 20 Gew. % handelsüblichen E-Glasfasern in Form von Schnittglas der Länge 6 mm verstärkt wurde, wobei diese Glasfasern vom Hersteller als optimal zur Verstärkung von Polycarbonaten bezeichnet werden. An Prüfkörpern aus diesem Material werden folgende mechanische Eigenschaften gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53453 | 1591 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 49,7 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 9,8 cmkp/cm ² |

Dieses glasfaserverstärkte Polycarbonat ist deutlich gelblich verfärbt. Die Verfärbung beweist, dass die handelsüblichen Glasfasern den erfindungsgemäss beschichteten unterlegen sind, denn in beiden Fällen wurde E-Glas als Verstärkungsmaterial und «Makrolon 3200» als Matrix verwendet, wobei die Verarbeitungs- und Prüfbedingungen völlig gleich waren.

In den folgenden Beispielen werden weitere erfindungsgemäss verwendbare Schichten beschrieben. Die Herstellung dieser Schichten erfolgt nach der in Beispiel 1 erläuterten Methode. Auch die Herstellung der glasfaserverstärkten Polycarbonate aus «Makrolon 3200» und aus mit den erfindungsgemäss beschichteten Glasfasern auf bekannte Weise imprägnierten E-Glasfasersträngen (Stranglänge 6 mm, 400 Einzelfäden mit einem Durchmesser von 12 μ) sowie deren Prüfung geschieht in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Der Glasgehalt der verstärkten Polycarbonate beträgt jeweils 20 Gew. %. In den folgenden Beispielen werden die Schlichtezusammensetzung, die an Prüfkörpern ermittelten mechanischen Werte und die Farbe der verstärkten Polycarbonate angegeben.

Beispiel 3

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 2 (30% Feststoff) | 16,7 Gew. % |
| γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew. % |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |
| entionisiertes Wasser | 81,8 Gew. % |

b) Herstellung der Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 2

Ansatz:

- (1) 5080 g Hexandiol-Neopentylglycol-Polyadipat vom mittleren Molgewicht 1980
 (2) 980 g Addukt aus 1,1,1-Trimethylolpropan und Tetrahydrophthalsäureanhydrid im Molverhältnis 1:1,2; 80%ig in Methylisobutylketon
 (3) 350 g Harnstoff
 (4) 200 g 2-Dimethylaminoäthanol
 (5) 1000 g 1,6-Diisocyanotohexan
 (6) 1000 ml Methylisobutylketon (MIBK)
 (7) 170 g Auf Glycerin gestarteter Polyäther aus Äthylenoxid und Propylenoxid
 (8) 70 g äthoxyliertes Nonylphenol
 (9) 500 ml 30%iger Formaldehyd in Wasser
 14 500 ml Wasser

Durchführung:

Zu dem entwässerten Ester (1) gibt man den Kettenverlängerer (2), Harnstoff (3) und MIBK (6). Bei 35° C fügt man das Diisocyanat (5) zu und rührt 1½ Stunden bei 60 bis 68° C. Anschliessend wird auf 135° C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. In die Schmelze gibt man den Polyäther (7) und das äthoxylierte Nonylphenol (8). Man dispergiert bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U./min. 2,5 l H₂O werden mit dem Amin (4) in 2 Minuten zugesetzt, dabei sinkt die Temperatur von 95 auf 85° C ab. Es wird 1 Stunde bei 80° C und 1 Stunde bei Fliesswasserkühlung nachgerührt. Man erhält eine 32%ige PU-Dispersion mit einem pH-Wert von 7 und einer FBV₄ = 26''. Die Dispersion wurde auf 30% verdünnt, sie ist bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerstabil. Eine Probe der Dispersion liefert nach Trocknung und Nachheizen bei 140° C einen in 80%igem wässrigen Tetrahydrofuran unlöslichen Film.

c) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1704 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 57,4 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 11,0 cmkp/cm ² |

d) Farbe

Praktisch unverändert.

Beispiel 4

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|---|--------------|
| Polyurethan-Dispersion Nr 1 (40% Feststoff) | 12,5 Gew. % |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew. % |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew. % |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew. % |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1677 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 55,0 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 15,8 cmkp/cm ² |

c) Farbe

praktisch unverändert.

Beispiel 5

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|---|--------------|
| Polyurethan-Dispersion Nr 1 (40% Feststoff) | 12,5 Gew. % |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,4 Gew. % |
| n-Propylamin | 0,1 Gew. % |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew. % |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1659 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 59,4 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 16,1 cmkp/cm ² |

c) Farbe

praktisch unverändert.

Beispiel 6

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|---|--------------|
| Polyurethan-Dispersion Nr. 1 (40% Feststoff) | 12,5 Gew. % |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew. % |
| β-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan | 0,25 Gew. % |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew. % |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1739 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 57,0 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 16,1 cmkp/cm ² |

c) Farbe

praktisch unverändert.

Beispiel 7

a) Herstellung der Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3

209 g (0,125 Mol) eines Hexandiol-Neopentylglykol-Polyadipats (mittleres Molgewicht 1670) werden bei 120° C im Wasserstrahlpumpenvakuum 30 Minuten unter Rühren entwässert. Man lässt auf 70° C abkühlen und fügt 38 g (0,226 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan hinzu. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 120° C gerührt. Nach Abkühlen auf 70° C gibt man 700 ml Aceton hinzu und reguliert die Badtemperatur auf 60° C, wodurch das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 55° C gehalten wird.

Man bereitet eine Verlängererlösung, bestehend aus 13,75 g einer wässrigen Lösung von N-(2-Aminoäthyl)-2-aminoäthansulfonsaurem Natrium (43 Gew. % Feststoff) (0,0313 Mol), 1,90 g (0,0317 Mol) Äthylendiamin sowie 58 g Wasser, und gibt diese Verlängererlösung zu dem 55° C warmen Reaktionsgemisch. 5 Minuten wird nachgerührt, dann werden 270 ml destilliertes Wasser hinzugegeben und anschliessend wird das Aceton im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert.

Die erhaltene feinteilige anionische Polyurethandispersion weist einen Feststoffgehalt von 40 Gew. % auf, enthält bezogen auf Feststoff 0,96 Gew. % SO₃⁻-Gruppen und hat eine Teilchengrösse von 150 bis 200 nm. Die disperse Phase weist Mikrogel-Charakter auf.

b) Herstellung der Schlichte

In einem Mischbehälter wird etwa die Hälfte des benötigten Wassers vorgelegt. Die Polyurethan-Anionomer-Dispersion wird unter Rühren hinzugefügt. Anschliessend erfolgt unter weiterem Rühren nacheinander die Zugabe der Polyäthylen-Dispersion und des Silans. Der pH-Wert der Schlichte wird nach Zusatz des restlichen Wassers mit Essigsäure auf 5,9 bis 6,0 eingestellt.

c) Prüfung der Verstärkungswirkung von erfindungsgemäss hergestellten Glasfasern in Polyamid

Mit der oben beschriebenen Schlichte erfindungsgemäss hergestellte E-Glasfasern werden in Form von auf 6 mm Länge geschnittenen Strängen, die aus je 400 Einzelfäden mit einem Durchmesser von 12 μ bestehen, in einem Doppelwellenextruder in Polyamid 6 («Durethan BK 31 F», Hersteller: Bayer AG, Leverkusen) eingearbeitet, wobei der Glasge-

halt im glasfaserverstärkten Polyamid 35% beträgt. Aus diesem Material werden auf einer Spritzgussmaschine Prüfkörper hergestellt, deren mechanische Eigenschaften nach den genannten Normvorschriften geprüft werden:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2767 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 68,7 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 13,4 cmkp/cm ² |

Beispiel 8

a) Zusammensetzung der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3 (40% Feststoff) | 12,5 Gew.% |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 87,25 Gew.% |

Die Herstellung der Schlichte sowie die Prüfung der im erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Glasfasern auf ihre Verstärkungswirkung in Polyamid erfolgt auf die in Beispiel 7 beschriebene Weise. Es werden folgende mechanische Eigenschaftswerte gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2748 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 67,8 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 13,5 cmkp/cm ² |

Beispiel 9

a) Zusammensetzung der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3 (40% Feststoff) | 12,5 Gew.% |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,33 Gew.% |
| Epichlorhydrin | 0,17 Gew.% |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew.% |

Die Herstellung der Schlichte sowie die Prüfung der erfindungsgemäss hergestellten Glasfasern auf ihre Verstärkungswirkung in Polyamid erfolgt auf die in Beispiel 7 angegebene Weise. Es werden folgende mechanische Eigenschaftswerte gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 3031 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 72,1 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 17,8 cmkp/cm ² |

Beispiel 10

Nicht erfindungsgemäss verwendbare Schlichte nach DE-OS 2 300 368, Beispiel 4 aus:

Urethanlatex (nichtionisch) X-1033 (40% Feststoff) 12,5 Gew.%

(Herst.: Wyandotte Chemical Corp., Wyandotte, Mich., USA)

| | |
|-------------------------------------|------------|
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew.% |
| Polyolefin-Emulsion (40% Feststoff) | 1,0 Gew.% |

Diese Schlichte wird auf die in der DE-OS 2 300 368, Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt und zur Ausrüstung von Glasfasern in der in Beispiel 7 beschriebenen Art benutzt.

Die Einarbeitung in Polyamin 6 («Durethan BK 31 F») und die Prüfung der mechanischen Eigenschaften erfolgt ebenfalls genau nach der in Beispiel 7 genannten Weise. Es wurden folgende mechanische Eigenschaftswerte gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2697 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 66,0 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 12,8 cmkp/cm ² |

Aus den Ergebnissen der Beispiele 7 bis 10 erhellt die Überlegenheit der im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schichten gegenüber einer Schlichte, die anstatt eines im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Polyurethan-Anionomeren ein nichtionisches Polyurethan enthält.

In den folgenden Beispielen 11 bis 14 werden weitere im erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Schichten be-

schrieben. Die Herstellung dieser Schichten erfolgt nach der in Beispiel 7 erläuterten Methode. Auch die Herstellung der glasfaserverstärkten Polyamide und die Prüfung der mechanischen Eigenschaften geschieht in der in Beispiel 7 beschriebenen Weise, so dass ausser der Schlichtezusammensetzung nur die mechanischen Messwerte aufgeführt werden. Der Glasgehalt der glasfaserverstärkten Polyamide beträgt jeweils 35 Gew.%.
5

Beispiel 11

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3 | 12,5 Gew.% |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew.% |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew.% |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew.% |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2976 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 66,3 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 14,6 cmkp/cm ² |

Beispiel 12

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3 | 12,5 Gew.% |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew.% |
| β-(3,4-Epoxycyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan | 0,25 Gew.% |
| Polyäthylen-Dispersion | 1,25 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew.% |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2967 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 70,9 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 16,5 cmkp/cm ² |

Beispiel 13

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 3 | 12,5 Gew.% |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,4 Gew.% |
| n-Propylamin | 0,1 Gew.% |
| Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 85,75 Gew.% |

b) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 2792 kp/cm ² |
| Schlagzähigkeit DIN 53453 | 69,6 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 13,9 cmkp/cm ² |

Beispiel 14

a) Schlichtezusammensetzung

| | |
|--|-------------|
| Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 4 (40% Feststoff) | 12,5 Gew.% |
| γ-Aminopropyltriäthoxysilan | 0,25 Gew.% |
| Epichlorhydrin | 0,25 Gew.% |
| Stearinsäureamid | 0,05 Gew.% |
| entionisiertes Wasser | 86,95 Gew.% |

b) Herstellung der Polyurethan-Anionomer-Dispersion Nr. 4

| | |
|------------|--|
| 60 Ansatz: | |
| 5080 g | Hexandiol-Neopentylglykol-Polyadipat vom mittleren Molgewicht 1980 |
| 980 g | Addukt aus 1,1,1-Trimethylolpropan und Tetrahydrophthalsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 2 80%ig in Methylisobutylketon |
| 350 g | Harnstoff |
| 200 g | 2-Dimethylaminoäthanol |
| 1000 g | 1,6-Diisocyanotohexan |

b) Herstellung der Polyurethan-Kationomer-Dispersion
 19 200 g (11,361 Mol) eines Adipinsäure-Phthalsäure-Äthylenglykol-Polyesters werden 2 Stunden unter Rühren bei 120° C im Wasserstrahlpumpenvakuum entwässert. Man kühlt auf 70° C ab und gibt 2880 g (17,143 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan hinzu. Nach Abklingen der Reaktionswärme wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei 120° C gerührt. Man lässt die Temperatur auf 70° C absinken und verdünnt mit 3 l Aceton. Die Temperatur wird in der Folgezeit so reguliert, dass das Reaktionsgemisch auf 55° C gehalten wird. 465 g (3,908 Mol) N-Methyl-diäthanolamin werden in 1,5 l Aceton gelöst und zum Reaktionsgemisch gegeben, anschliessend wird mit weiteren 1,5 l Aceton verdünnt. Während der nächsten 3 Stunden gibt man zur Viskositätserniedrigung weitere 9 l Aceton hinzu. Danach wird die acetonische Polyurethanlösung mit 453 g (3,595 Mol) Dimethylsulfat in 1,5 l Aceton versetzt, 30 Minuten nachgerührt und dann eine Verlängererlösung, bestehend aus 165 g (2,754 Mol) Äthylendiamin, 7,5 g (0,073 Mol) Diäthylentriamin sowie 1600 g destilliertem Wasser, hinzugegeben.

Ein 30 Minuten später aufgenommenes IR-Spektrum zeigt keine NCO-Bande mehr.

Zur Reaktionsmischung werden 450 ml 20%ige Phosphorsäure sowie 30 l destilliertes Wasser, das zuvor auf 50° C erwärmt wurde, gegeben, und anschliessend wird Aceton im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Zu der erhaltenen feinteiligen Dispersion fügt man 300 cm³ einer 40%igen wässrigen Formaldehydlösung, rührt 1 Stunde bei 50° C nach und lässt die Dispersion schliesslich unter Rühren erkalten.

Man erhält eine feinteilige, kationische Polyurethandispersion, die einen Feststoffgehalt von 43% und einen pH von 3 aufweist, 0,23 Gew.% an quartärem Stickstoff, bezogen auf Feststoff, enthält und deren Teilchengrösse bei 75 bis 100 mm liegt. Die disperse Phase besitzt Mikrogel-Charakter.

Die Herstellung und Verwendung der Schlichte, die Konfektionierung der Glasfasern, ihre Einarbeitung in Polybutylenterephthalat, die Herstellung und Prüfung der Prüfkörper erfolgen auf die in Beispiel 16 beschriebene Weise.

c) Mechanische Eigenschaften der Prüfkörper;
 Glasgehalt 28,3 Gew. %

| | |
|-------------------------------|----------------------------|
| Schlagzähigkeit DIN 53455 | 46,8 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 11,1 cmkp/cm ² |
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1858 kp/cm ² |
| Zugfestigkeit DIN 53455 | 1511 kp/cm ² |
| Zug-E-Modul DIN 53457 | 104 200 kp/cm ² |

Beispiel 18

Es werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 16 beschrieben, Glasfasern mit einer nicht im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte, bestehend aus einer für Glasfaserschichten handelsüblichen

| | |
|---|-------------|
| Polyvinylacetat-Dispersion (5% Feststoff) | 10,0 Gew. % |
| γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew. % |
| Stearinsäureamid | 0,05 Gew. % |
| und entionisiertem Wasser | 89,7 Gew. % |

impregniert und auf genau die gleiche Art, wie in Beispiel 16 beschrieben, zur Verstärkung des gleichen Polybutylenterephthalats verwendet, das auch in den Beispielen 16 und 17 verwendet wurde. An Prüfkörpern aus dem verstärkten Material (Glasgehalt: 30,2 Gew. %) werden folgende mechanische Eigenschaften gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Schlagzähigkeit DIN 53455 | 41,4 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 8,9 cmkp/cm ² |
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1744 kp/cm ² |
| Zugfestigkeit DIN 53455 | 1087 kp/cm ² |
| Zug-E-Modul DIN 53457 | 85 400 kp/cm ² |

Beispiel 19

Es werden auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 16 beschrieben, Glasfasern mit einer nicht im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Schlichte, bestehend aus einer handelsüblichen

| | |
|--|-------------|
| Styrol-Acrylnitril-Copolymer-Dispersion (4% Feststoff) | 12,5 Gew. % |
| γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan | 0,25 Gew. % |
| und Polyäthylen-Dispersion (40% Feststoff) | 1,25 Gew. % |

impregniert und auf die gleiche Art, wie in Beispiel 16 angegeben, zur Verstärkung des gleichen Polybutylenterephthalats verwendet. An Prüfkörpern aus dem derart verstärkten Material (Glasgehalt: 29,6 Gew. %) werden folgende mechanische Eigenschaften gemessen:

| | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Schlagzähigkeit DIN 53455 | 30,3 cmkp/cm ² |
| Kerbschlagzähigkeit DIN 53453 | 8,6 cmkp/cm ² |
| Biegefestigkeit DIN 53452 | 1478 kp/cm ² |
| Zugfestigkeit DIN 53455 | 960 kp/cm ² |
| Zug-E-Modul DIN 53457 | 91 500 kp/cm ² |

Aus dem Vergleich der in den Beispielen 16 und 17 angeführten mechanischen Werte, die bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens erhalten werden, mit den in den Beispielen 18 und 19 genannten mechanischen Werten, die bei Anwendung nicht erfindungsgemässer Verfahren zur Herstellung beschichteter Glasfasern resultieren, geht eindeutig die Überlegenheit der erfindungsgemäss hergestellten Glasfasern für die Herstellung von glasfaserverstärktem Polybutylenterephthalat hervor.

Das Beispiel 19 beweist, dass es in der Regel nicht genügt, ein Epoxysilan als Haftmittel und einen beliebigen Filmbildner in einer Schlichte zu verwenden, wie in der DE-OS 2 206 804 beschrieben, um eine optimale Verstärkungswirkung der beschichteten Glasfasern in thermoplastischen Polyestern zu erzielen. Es ist vielmehr von entscheidender Bedeutung, optimale Kombinationen von Haftmittel und Filmbildner in der Schlichte zu verwenden, wie sie im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, zumal da eine Schlichte für Glasfasern in der Regel gegenüber dem Haftmittel die zeh- bis vierzigfache Menge an Filmbildner enthält. Ein ungeeigneter Filmbildner beeinträchtigt im allgemeinen, wie Beispiel 19 beweist, die günstige Wirkung eines Haftmittels erheblich, so dass der Verstärkungseffekt der Glasfasern deutlich verschlechtert wird.