

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 290 373

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 2113

(22) Přihlášeno: 29.10.1996

(30) Právo přednosti:

07.11.1995 FR 1995/9513128

05.01.1996 FR 1996/9600067

(40) Zveřejněno: 17.12.1997

(Věstník č. 12/1997)

(47) Uděleno: 17.05.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17.07.2002

(Věstník č. 7/2002)

(86) PCT číslo: PCT/FR96/01693

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/17304

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

C 03 C 25/36

C 08 J 5/08

(73) Majitel patentu:

VETROTEX FRANCE, Chambéry, FR;

(72) Původce vynálezu:

Moireau Patrick, Curienne, FR;

L'her Anne, Chambéry, FR;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Skleněná nit povlečená preparační kompozicí,  
preparační kompozice pro skleněné nitě, způsob  
používající této kompozice a výsledné výrobky s  
jejím použitím**

(57) Anotace:

Skleněná nit povlečená preparační kompozicí tvořenou roztokem o viskozitě menší nebo rovné 0,4 Pa.s, obsahující méně než 5 hmotn. % rozpouštědla a obsahující nejméně jeden tepelně polymerovatelný a/nebo zesíťovatelný základní systém, obsahující nejméně 60 hmotn. % složek molekulové hmotnosti nižší než 750 a obsahující nejméně 60 hmotn. % směsi složky/složek s nejméně jednou reaktivní epoxidovou funkční skupinou a složky/složek s nejméně jednou reaktivní anhydridovou funkční skupinou. Preparační kompozice pro skleněnou nit, tvořená roztokem o viskozitě menší nebo rovné 0,4 Pa.s, obsahující méně než 5 hmotn. % rozpouštědla a obsahující nejméně jeden tepelně polymerovatelný a/nebo zesíťovatelný základní systém, obsahující nejméně 60 hmotn. % složek molekulové hmotnosti nižší než 750 a obsahující nejméně 60 hmotn. % směsi složky/složek s nejméně jednou reaktivní epoxidovou funkční skupinou a složky/složek s nejméně jednou reaktivní anhydridovou funkční skupinou. Způsob výroby nití ze skleněných vláken opatřených preparační kompozicí, při kterém se vytahuje množina výchozích pramének roztaveného skla, vytékajících z množiny otvorů, vytvořených na spodní straně jedné nebo více zvláknovacích trysek, ve formě jednoho nebo více seskupení nekonečných vláken, načež se nekonečná vlákna

sdužují do jedné nebo více nití, které se sbírají na

pohybujícím se nosiči, přičemž způsob spočívá v tom, že se během protahování a před sdužováním nekonečných vláken do nití na povrch nekonečných vláken nanáší preparační kompozice.

CZ 290373 B6

## Skleněná nit povlečená preparační kompozicí, preparační kompozice pro skleněné nitě, způsob používající této kompozice a výsledné výrobky s jejím použitím

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká preparační kompozice pro skleněné nitě, reagující na teplo. Rovněž se vztahuje na způsob výroby výztužných skleněných nití při použití této kompozice, jakož i na získané skleněné nitě a kompozitní materiály vyrobené z těchto nití.

10

### Dosavadní stav techniky

15 V následujícím textu se pod pojmem „polymerace“, „polymerovat“, „polymerovatelný“ rozumí „polymerace a/nebo zesíťování“, „polymerovat a/nebo zesíťovat“, „polymerovatelný a/nebo zesíťovatelný“.

20 Výroba výztužných skleněných nití se provádí známým způsobem z pramének roztaveného skla, vytékajících z trysek tryskových hlav (tj. vláknotvorných hlav s jednotlivými tryskami, z nichž se jak známo táhnou jednotlivá skleněná vlákna). Tyto pramenky se vytahují ve formě nekonečných vláken, která se sdružují do nití, a tyto nitě se nakonec sbírají. Před sdružováním ve formě nití se nekonečná vlákna povlékají preparačním prostředkem průchodem povlékacím ústrojím. Nanášení tohoto prostředku je potřebné pro získání nití a dovoluje jejich kombinování s jinými organickými a/nebo anorganickými hmotami pro vytváření kompozitů.

25

Preparace („lubrikace“ ve smyslu terminologie skleněných vláken, „preparace“ ve smyslu terminologie textilních vláken – dále v celém textu: preparace) slouží v první řadě jako mazivo a chrání nitě proti výslednému otěru při tření nití velkou rychlostí na různých ústrojích při výše uvedeném způsobu. Preparace rovněž zajišťuje po polymeraci celistvost (integritu) výše uvedených nití, tj. spojení nekonečných vláken mezi sebou uvnitř nitě. Tato celistvost je zejména požadována v textilních použitích, kde nitě jsou vystavovány silným mechanickým namáháním. Jsou-li nekonečná vlákna spolu málo spojena, lámou se snadněji a budou rušit funkci textilních strojů. Nitě, které nejsou celistvé, jsou navíc považovány za obtížně manipulovatelné.

35 Preparace rovněž usnadňuje smáčení a/nebo impregnaci nití vyztužovanou hmotou a pomáhá tvorbě vazeb mezi uvedenými nitěmi a uvedenými hmotami. Na kvalitě přilnavosti hmoty k nitím a způsobnosti smáčení a/nebo impregnace nití hmotou závisí zejména mechanické vlastnosti kompozitních hmot, získaných z uvedené hmoty a z uvedených nití.

40 Použité preparační kompozice musí být dostatečně stabilní a slučitelné s rychlostmi tažení nekonečných vláken, které jimi musí procházet (několik desítek metrů za sekundu). Musí zejména vzdorovat smyku vyvolaném průchodem nekonečných vláken a smáčet jejich povrch při uvedených rychlostech. V případě, kdy tepelně polymerují, musí mít dostatečně vysokou reakční teplotu pro to, aby zůstaly stále pod tryskovou hlavou. Je rovněž žádoucí, aby tyto kompozice měly po polymeraci maximální míru konverze (odpovídající poměru mezi podílem funkčních skupin, které v preparační látce reagovaly po tepelném zpracování, a podílem reaktivních funkčních skupin, způsobilých reagovat, před tepelným zpracováním) zaručující zejména získání nití s preparací, majících konstantní kvalitu (preparace vykazující míru přeměny značně nižší, než je teoretická očekávaná míra, která se může vyvinout v čase).

45

50 Většina současných používaných preparačních látek jsou vodné preparační látky, s nimiž se dá jednoduše manipulovat, ale které musí být ukládány na nekonečných vlákních ve velkých množstvích, aby byly účinné. Voda reprezentuje obecně 90 % hmotnosti v těchto preparačních látkách (zejména z důvodů viskozity), což vyžaduje sušit nitě před jejich použitím jako výztuže, přičemž voda může škodit dobré přilnavosti mezi nitěmi a vyztužovanými hmotami. Tato sušení

55

jsou delší a nákladná a musí být přizpůsobena podmínkám výroby nití a jejich účinnost není vždy optimální. Když se provádí během zvlákňování (tj. před sbíráním nití získaných sdružováním nekonečných vláken), v úrovni nekonečných vláken (WO 92/05122) nebo v úrovni nití (US 3 853 605), potřebují vřazení sušících zařízení pod každou tryskovou hlavou, a když se  
 5 provádí na návinech nitě, nesou s sebou nepravidelné a/nebo selektivní vnikání složek preparační látky do nitra návínů (přičemž vodné preparační látky již mají sklon k tomu, aby se rozdělovaly nepravidelně a nitích v důsledku jejich povahy) a eventuálně barvení nití nebo deformaci návínů. Deformace návínů je rovněž pozorována na návinech s přímými okraji ve formě pramenců z jemných nití (tj. nití majících jemnost nebo lineární hmotnost 300–600 tex nebo g/km nebo  
 10 méně) s povlakem vodných preparačních látek.

Některé patentové spisy, vyskytující se v řídkém počtu, popisují nevodné preparační látky, ale tyto preparační látky obecně používají organická rozpouštědla, s nimiž se dá složitě manipulovat, a která mohou škodit zdraví osob, nacházejících se v jejich okolí, protože jsou toxická, a/nebo  
 15 s sebou nesou problémy viskozity, které je třeba řešit jejich ohřevem (US 4 604 325) nebo přidáváním přiměřených činidel (US 4 609 591). Tyto preparační látky často potřebují rovněž použití zvláštních zařízení pod každou tryskovou hlavou. Je rovněž potřebné, když jsou nitě shromažďovány ve formě návínů, zpracovávat nitě před získáním návínů na účelem zabránění tomu, aby nedocházelo ke slepování závitů každého návínu mezi sebou, neboť takové slepování  
 20 by znesnadňovalo odběr nití. Tato zpracování, jejichž účinnost závisí na pracovních podmínkách, spočívají například v polymeraci preparační látky tím, že se nitě s preparační látkou podrobí působení ultrafialového záření, aby se jim dodala dostatečná celistvost a staly se manipulovatelnými. Polymerovaná preparační látka však brání klouzání nekonečných vláken po sobě, a tento nedostatek pohyblivosti vyvolává mechanická poškození preparace a rozpadávání  
 25 nití, když se stříhají, a může s sebou nést problémy v textilních použití, kde nitě musí být současně celistvé a ohebné.

Vynález si klade za úkol vytvořit zlepšenou preparační kompozici, která by neměla výše uvedené nedostatky, a určenou pro povlékání skleněných nití, způsobilou polymerovat působením tepla,  
 30 přičemž by tato kompozice byla schopná zajistit snadnou manipulovatelnost preparovaných nití, a to i před polymerací, s dodáním ohebnosti slučitelné s pozdějšími zpracováními, a aby tato kompozice dále udělovala dobrou celistvost nitím po polymeraci a vykazovala značnou míru konverze (přeměny), a současně přitom účinně chránila nitě proti otěru, a dále jim poskytovala schopnost kombinování s různými vyztužovanými hmotami za účelem vytvoření kompozitních  
 35 výrobků vykazujících dobré mechanické vlastnosti, a která by konečně byla obzvláště stabilní, zejména pod tryskovou hlavou, a byla slučitelná s rychlostmi vytahování nekonečných vláken.

Vynález je rovněž zaměřen na vytvoření zlepšeného způsobu výroby nití ze skleněných vláken, opatřených preparovací látkou, jakož i preparovaných skleněných nití, se kterými by se dalo  
 40 snadno manipulovat, které by měly zlepšené vlastnosti, a byly by způsobilé účinně vyztužovat organické a/nebo anorganické hmoty pro vytvoření kompozitů.

#### Podstata vynálezu

45 Kompozice podle vynálezu je tvořena roztokem o viskozitě nižší než 0,4 Pa.s (400 cP) nebo rovné 0,4 Pa.s, obsahující méně než 5 hmotn. % rozpouštědla a obsahující tepelně polymerovatelný základní systém, obsahující nejméně 60 hmotn. % složek molekulové hmotnosti nižší než 750 a obsahující nejméně 60 hmotn. % směsi složky/složek s nejméně jednou reaktivní  
 50 epoxidovou funkční skupinou a složky/složek s nejméně jednou reaktivní anhydridovou funkční skupinou.

Vynález se rovněž vztahuje na způsob výroby nití ze skleněných vláken opatřených preparační kompozicí, při kterém se vytahuje větší počet výchozích praméneků roztaveného skla,  
 55 vytékajících z většího počtu trysek, vytvořených ve spodní části jedné nebo více tryskových hlav,

ve formě jednoho nebo více seskupení nekonečných vláken, načež se nekonečná vlákna sdružují do jedné nebo více nití, které se sbírají na pohyblivém nosiči, přičemž způsob spočívá v tom, že se během vytahování a před sdružováním nekonečných vláken do nití na povrch nekonečných vláken nanáší výše uvedená preparační kompozice.

5

Vynález se konečně týká nití povlečených preparační látkou obsahující výše definovanou kompozici a/nebo získaných výše uvedeným způsobem.

10 V následujícím popisu se pod pojmem „epoxidová složka/složky“ a „anhydridová složka/složky“ rozumí „složka/složky obsahující nejméně jednu reaktivní epoxidovou funkční skupinu“ a „složka/složky obsahující nejméně jednu reaktivní anhydridovou funkční skupinu“.

15 V kompozici podle vynálezu jsou eventuální rozpouštědla v podstatě organická rozpouštědla, potřebná k uvedení některých polymerovatelných sloučenin do roztoku. Přítomnost těchto rozpouštědel v omezeném množství nevyžaduje obzvláštní zpracování pro jejich odstranění. Ve většině případů jsou navíc preparační kompozice podle vynálezu zcela prosté rozpouštědla, tj. sloučenin, majících výlučnou funkci rozpouštědla v roztoku.

20 V důsledku její malé viskozity (menší nebo rovná 0,4 Pa.s a s výhodou nižší nebo rovná 0,2 Pa.s) je preparační kompozice podle vynálezu slučitelná s podmínkami získání skleněných nití přímou cestou, přičemž viskozita kompozice se volí v závislosti na rychlosti tažení a průměru nekonečných vláken, která jí procházejí. Kompozice podle vynálezu má rovněž rychlost smáčení nitě slučitelnou s rychlostí tažení nití.

25 Pod pojmem „tepelně polymerovatelný základní systém“ podle vynálezu je třeba rozumět sloučeninu nebo sloučeniny, nevyhnutelné pro preparační kompozici a mající základní funkci podílet se na struktuře polymerované preparační kompozice, přičemž tyto sloučeniny jsou způsobily tepelně polymerovat. Obecně představuje základní systém 60 až 100 hmotn. % preparační kompozice podle vynálezu, zejména 70 až 99,5 hmotn. % kompozice a ve většině 30 případů 75 až 90 hmotn. % kompozice.

Základní systém je většinou tvořen (s výhodou 80 % hmotnosti a až 100 % hmotnosti ve většině případů) z epoxidové a anhydridové složky nebo složek, přičemž použití této směsi složek 35 dovoluje získat po polymeraci epoxy-anhydridové kopolymery (polyestery), podílející se většinou na struktuře polymerované preparační látky, přičemž vlastnosti preparovaných nití závisí přímo na této struktuře.

40 Základní systém kromě toho obsahuje většinu (s výhodou nejméně 70–75 hmotn. % a až 100 hmotn. %) složky nebo složek molekulové hmotnosti nižší než 750, přičemž tato složka nebo složky normálně tvoří část, pro většinu (a ve většině případů pro každou z nich) výše uvedených epoxidových složek a anhydridových složek.

45 S výhodou a obecně podle vynálezu mají uvedené složky s molekulovou hmotností nižší než 750 molekulovou hmotnost nižší než 500. Stejně tak jsou ve většině případů podle vynálezu a s výhodou tyto složky monomery (monofunkční nebo polyfunkční, jak bylo vysvětleno výše), avšak základní systém může obsahovat složky molekulové hmotnosti nižší než 750 ve formě oligomerů nebo polymerů s částečně polymerovanými funkčními skupinami.

50 Podle určitých provedení může základní systém podle vynálezu eventuálně obsahovat malý podíl složky (složek), podílející se na struktuře polymerované preparační kompozice, ale nemají epoxidové nebo anhydridové funkční skupiny a/nebo mají vyšší molekulovou hmotnost.

Podle přednostního provedení vynálezu, dovolujícího získat obzvláště uspokojivé výsledky, je základní systém tvořen složkami majícími nejméně jednu reaktivní epoxidovou a/nebo

anhydridovou funkční skupinu a eventuálně je tvořen pouze složkami s molekulovou hmotností nižší než 750.

5 Epoxidové nebo anhydridové složky mohou být použity v základním systému, který může mít jednu (monofunkční složky) nebo více shodných reaktivních funkčních skupin (polyfunkční složky) mezi epoxidovými a anhydridovými funkčními skupinami.

10 Epoxidová složka nebo složky základního systému mohou být zejména jedna nebo více z následujících složek: alkylglycidylether s alifatickým řetězcem C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, kresyl- nebo fenyl- nebo nonylfenyl- nebo p-terc-butylfenyl- nebo 2-ethylhexyl- atd. glycidylether, limonenepoxid, cyklohexenmonoxid, glycidylester kyseliny versatilové nebo kyseliny neodekanové (výše uvedené složky jsou monofunkční složky), 1,4-butandiol- nebo neopentylglykol- nebo resorcinol- nebo cyklohexandimethanol- nebo 1,6-hexandiol- nebo dibromoneopentylglykol- diglycidylether, diepoxidový derivát bisfenolů A nebo F, 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-  
15 epoxycyklohexankarboxylát, bis-(3,4-epoxycyklohexyl)adipát, polyglykoldiepoxid, diglycidylester kyseliny hexahydroftalové, diglycidylhydantoin, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-5,5-spiro-(3,4-epoxycyklohexyl)-m-dioxan, vinylcyklohexendioxid, trimethanolethan- nebo trimethylpropan- nebo trisfenylolmethan-, triglycidylether, triglycidylether palmového oleje, tetra(paraglycidoxyfenyl)ethan, 4,4'-(diglycidylamino)difenylmethan, polyglycidylether alifatického polyolu, epoxidovaný polybutadien, epoxyfenolová novolaková pryskyřice nebo epoxykresolová  
20 novolaková pryskyřice, triglycidylizokyanurát, N,N,N',N'-tetraglycidyl-A,A'-bis(4-amino-fenyl)- nebo N,N,N',N'-tetraglycidyl-A,A'-bis(4-amino-3,5-dimethyl-fenyl)-p-diizopropylbenzen (tyto složky jsou polyfunkční složky).

25 Podle obecného pravidla v rámci vynálezu je podíl epoxidové složky nebo složek základního systému v rozmezí od 15 do 85 hmotn. % preparační kompozice, zejména 25 až 70 hmotn. % preparační kompozice, ve většině případů je v rozmezí od 35 do 60 hmotn. % preparační kompozice.

30 Anhydridové složky základního systému mohou být zejména jedna nebo více z následujících složek: anhydrid methylbicyklo(2,2,1)hepten-2,3-dikarboxylové kyseliny, anhydrid hexyhydroftalové kyseliny, anhydrid dodecyljantarové kyseliny, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid 1,4,5,6,7,7-hexachlorbicyklo-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dikarboxylové kyseliny, anhydrid endo-cis-bicyklo-(2,2,1)-hepten-2,3-dikarboxylové kyseliny, anhydrid tetrahydroftalové kyseliny, dianhydrid kyseliny pyrromellitové, dianhydrid kyseliny 1,2,3,4-cyklopentantetrakarboxylové, polyanhydrid kyseliny polyazelainové, anhydrid kyseliny polysebakové, anhydrid kyseliny glutarové, nebo i polyesterový anhydrid, anhydrid kyseliny bromoftalové nebo dibromoftalové, anhydrid cyklické sulfopivalové kyseliny, anhydrid bicyklodikarboxylové kyseliny, anhydrid kyseliny fosfynyljantarové, anhydrid kyseliny alkylen-2-glutarové, polyanhydrid cykloalifatické  
35 kyseliny, anhydrid kyseliny styren-maleinové, anhydrid kyseliny cyklooktadien-maleinové, anhydrid kyseliny perchlorokumalin-maleinové, anhydrid kyseliny myrcen-monoepoxyd-maleinové, anhydrid kyseliny cyklohexadien-dikarboxyl-maleinové, anhydrid kyseliny poly(cyklopentdienyl)-maleinové, derivát anhydridu kyseliny trimellitové (bis-trimellitový anhydrid neopentylglykolu, produkt acidolýzy trikarboxylové kyseliny a esteru nebo aminu, exyalkylový  
40 derivát anhydridu kyseliny trimellitové), anhydrid fenylen-bis(3-butan-dikarboxylové kyseliny), dianhydrid kyseliny benzofenon-tetrakarboxylové, dianhydrid alkylsubstituované tricyklodekan-karboxylové kyseliny, dianhydrid dikarboxy-tetrahydronaftalen-jantarové kyseliny.

50 Podle obecného pravidla v rámci vynálezu je podíl anhydridové složky nebo složek základního systému v rozmezí od 5 do 65 hmotn. % preparační kompozice, zejména přibližně od 10 do 55 hmotn. % kompozice. Ve většině případů tvoří její podíl od 15 do 45 hmotn. % preparační kompozice.

55 S výhodou se podle vynálezu složky základního systému a jejich podíl v základním systému volí tak, že poměr r mezi počtem přítomných reaktivních poloh anhydridové složky a počtem

reaktivních poloh epoxidové složky je od 0,6 do 6 (jedna epoxidová funkční skupina je považována za reaktivní polohu epoxidové složky a jedna anhydridová funkční skupina je považována za dvě reaktivní polohy anhydridové složky), čímž se umožní dostatečná polymerace  
 5 preparační kompozice, zejména tvorbou epoxy-anhydridového kopolymeru (polyesteru) při tepelném polymeračním zpracování. Ve většině případů podle vynálezu je tento poměr od 0,3 do 4 a s výhodou je vyšší než 0,4 a menší nebo rovný 2,0, čímž se podporuje tvorba stabilnějších epoxy-anhydridových kopolymerů typu diesterů (přičemž však není vyloučena tvorba kopolymerů typu monoesterů, když je poměr  $r$  vyšší než 1 a může mít výhody pro výtuž  
 10 určitých základních hmot).

V provedení podle vynálezu obsahuje preparační kompozice kromě základního systému nejméně jeden specifický katalyzátor, podporující polymeraci preparační kompozice při působení tepla, usnadňováním otevírání anhydridových a/nebo epoxidových funkčních skupin, hlavně v případě, kde anhydridová složka nebo složky základního systému jsou málo reaktivní a/nebo eventuálně  
 15 v případě, kde základní systém je prostý epoxy-cykloalifatických složek. Tento katalyzátor se s výhodou volí mezi aminovými deriváty, jako jsou trialkylaminy, hexamethylentetramin, produkty kondenzace anilinu a formaldehydu, kondenzáty substituovaného anilinu/alifatického aldehydu (anhydrobutyraldehyd/toluidin), epoxyaminů (N-2,3-diepoxypropylanilin), zásadité terciární aminy, N,N-dialkylanaolaminy, aminové soli polykyselin, kvartérní amoniové soli, kvartérní imidazolinové soli, dikyanodiamid, nebo mezi borovými a fosforovými deriváty, jako organoborové amonné nebo amoniové sloučeniny, trielkanolaminboráty, fluoroboráty, organo-  
 20 substituované fosfiny, nebo mezi kovovými deriváty, jako jsou chlorid cínčitý  $\text{SnCl}_4$ , dvojmocné soli cínu, kovové cheláty obsahující epoxidové skupiny, oxid hořečnatý, barnatý, zinečnatý, kademnatý nebo i mezi alkoholy.

Polymerace epoxidových a anhydridových složek může být rovněž iniciována přítomností vody (i ve stopové formě), hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami (přítomností hydrolyzova-  
 25 ných silanů), vlhkostí okolního vzduchu nebo v nepřítomnosti katalyzátoru nebo katalyzátorů, definovaných výše, je poměr  $r$  kromě toho nižší než 3 a s výhodou je nižší než 2.

Poměr specifických složek, definovaných výše, hrajících pouze roli katalyzátorů v preparační kompozici, je nižší než 3 hmotn. % preparační kompozice, ve většině případů je nižší než  
 30 1 hmotn. % a s výhodou je menší nebo se rovná 0,5 hmotn. % preparační kompozice. Přítomnost katalyzátoru, podporujícího otevírání anhydridových složek, dovoluje používat méně reaktivních anhydridů a snižovat teplotu polymerace preparační kompozice, jak bylo vysvětleno výše. V případě velmi reaktivních anhydridových složek, jako je anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny maleinové nebo kyseliny jantarové se naopak obecně přítomnost katalyzátoru vyloučí.

Kromě základní struktury a specifického katalyzátoru nebo katalyzátorů může kompozice podle  
 40 vynálezu obsahovat přísady v malém množství, které dodávají obzvláštní vlastnosti kompozici, ale neúčastní se podstatným způsobem na tvorbě preparační kompozice na rozdíl od základního systému. I když se tyto přísady dají rozlišit od základního systému, mohou být tepelně polymerovatelné jako složky základního systému.

Kompozice podle vynálezu tak může obsahovat jako přísady nejméně jedno vázací činidlo, umožňující preparační kompozici se zachycovat na skle, přičemž podíl vázacího činidla nebo  
 45 činidel je od 0 do 25 hmotn. % preparační kompozice a je s výhodou nižší nebo rovný 20 hmotn. % preparační kompozice. Tato činidla mohou být tvořena jednou z následujících složek: silany, jako jsou gama-glycidoxypropylmethoxysilan, gama-methakryloxypropyltri-  
 50 methoxysilan, polyethoxylovaný-propoxylovaný trimethoxysilan, gama-akryloxypropyl-trimethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, fenylaminpropyltrimethoxysilan, titaničitany, zirkoničitany, siloxany.

Kompozice podle vynálezu tak může rovněž obsahovat jako přísadu nejméně jedno filmotvorné  
 55 činidlo, působící výlučně jako činidlo zajišťující klouzání a usnadňující zvláknování, v podílech

0 až 10 hmotn. % a s výhodou nižších nebo rovných 5 hmotn. %. Přítomnost tohoto činidla nebo činidel brání většímu tření nekonečných vláken na povlékacím zařízení, když jsou nekonečná vlákna tažena velkou rychlostí (více než 40 m/s) a/nebo když jsou velmi jemná, přičemž však tato činidla jsou nákladná a mohou vyvolávat zhoršení mechanických vlastností kompozitů. Tato zvláknovací činidla mohou být tvořena jednou nebo více následujícími složkami: silikony, siloxany nebo polysiloxany, jako glycidyl(n)polydimethylsiloxan, alfa-omega-akryloxypolydimethylsiloxan, deriváty silikonů, jako silikonový olej.

Kompozice podle vynálezu tak může rovněž obsahovat jako přísadu nejméně jedno činidlo upravující podmínky pro použití při textilním zpracování, uplatňující se jako mazivo, a to v podílech od 0 do 15 hmotn. % a s výhodou od 0 do 8 hmotn. %. Tato textilní činidla mohou být jedna nebo více z následujících složek: mastné estery (eventuálně ethoxylované nebo propoxylované), deriváty glykolů (zejména ethylenglykol nebo propylenglykol), jako izopropylpalmitát nebo cetylpalmitát, izobutylstearáty, decyllauráty, ethylenglykoladipáty, polyethylenglykoly nebo polypropylenglykoly molekulové hmotnosti nižší než 2000, izopropylstearáty.

Preparační kompozice může rovněž obsahovat jako přísadu nejméně jedno přizpůsobovací činidlo pro přizpůsobování vyztužovaným hmotám, zejména v případě hmot na bázi cementu.

Preparační kompozice podle vynálezu účinně chrání nitě proti otěru, je stabilní zejména pod tryskovou hlavou (kompozice podle vynálezu prakticky nepolymeruje před 100 °C a pod tryskovou hlavou je vystavena teplotám nepřesahujícím 70 °C), je slučitelná s rychlostmi tažení nekonečných vláken a nepotřebuje používat sušení před polymerací nebo zvláštní zpracování před ukládáním na nit a sbíráním nití s povlakem preparační látky.

Když je kompozice podle vynálezu nanášena na nekonečná vlákna v průběhu jejich vytahování, rozděluje se kromě toho velmi rychle na celém povrchu a vytváří opravdový ochranný film pro každé z nich. Nit získaná sdružováním nekonečných vláken a povlečená tepelně nezpracovávanou kompozicí (tj. ještě nepolymerovanou) je tak tvořena svazkem povlečených nekonečných vláken, která mohou po sobě klouzat, přičemž nit tak má značnou ohebnost, což je výhodné zejména v případě, kdy je určena ke stříhání, přičemž povlékání nekonečných vláken kromě toho poskytuje dodatečnou ochranu proti otěru. Taková nit nevykazuje celistvost v obvyčejném smyslu tohoto pojmu, tj. není tvořena nekonečnými vlákny fixovanými mezi sebou v důsledku zejména spleení vyvolaného jednou nebo více složkami, jaké mohou vyvolat lepivá filmotvorná činidla, přítomná ve značném množství v preparační kompozici. Přesto je nit, povlečená ještě nepolymerovanou kompozicí, snadno manipulovatelná a když je navíjena ve formě návínů, může být snadno vytahována z návínu, aniž by se předtím podrobila polymeraci preparační kompozice. Nítě povlečené preparační kompozicí mají kromě toho velmi dobrou schopnost být smáčeny a impregnovány vyztužovanými hmotami, přičemž k impregnaci tak může docházet rychleji (zisk produktivity) a získané kompozity tak mohou mít stejnorodější vzhled a určité zlepšené mechanické vlastnosti.

Vlastní integrita nití lepením nekonečných vláken, která je tvoří, se získá po polymeraci preparační kompozice působením tepla. Tato celistvost je sledována v úrovni nití, které by měly být podrobeny silným mechanickým namáháním, například při textilním zpracování (poměr r kompozice je přednostně přibližně od 0,5 do 2, když jsou nitě určené k tkaní), nebo popřípadě po stříhání v úrovni stříhaných nití, určených k vyztužování organických a/nebo anorganických hmot. V takových případech je výhodné provádět polymeraci preparační kompozice před použitím nití při textilním zpracování nebo při kombinování stříhaných nití s vyztužovanou hmotou.

Celistvost získaná po polymeraci preparační kompozice je značná, i když je podíl preparační kompozice na nitích relativně nízký (ztráta žíháním na povlečených nitích preparační kompozice a/nebo získaných způsobem podle vynálezu nepřesahuje 3 hmotn. %). Množství preparační kompozice, které musí být nanášené na nitích, aby bylo účinné, s výhodou stačí malé a dovoluje

zejména získat nitě mající dobré vlastnosti, jejichž získaná celistvost je vysoká i pro podíly preparační kompozice na nekonečných vláknech o velikosti řádově 0,6 hmotn. %.

5 Preparační kompozice podle vynálezu má rovněž po polymeraci maximální míru konverze, přičemž míra konverze anhydridových složek je například blízká 100 %, když je poměr  $r$  nižší než přibližně 1.

10 Kromě toho se překvapivě pozoruje, že vlastnosti, jako je pevnost nití podle vynálezu v tahu, jsou lepší po začátku stárnutí ve vlhkém prostředí, než jaké se získají před stárnutím nití.

15 Nitě podle vynálezu mohou být výhodně kombinovány s různými vyztužovanými hmotami s ohledem na vytváření kompozitních výrobků, majících dobré mechanické vlastnosti. Kompozice podle vynálezu činí nitě obzvláště slučitelné s vyztužovanými hmotami, zejména organickými hmotami a obzvláště s epoxidovými hmotami, ale také s minerálními hmotami, jako  
20 jsou hmoty na bázi cementu. Dovoluje rovněž impregnaci nití opatřených preparační kompozicí vyztužovanou hmotou. Tato kompozice se obzvláště hodí pro výrobu nití z nekonečných vláken, shromážděných ve formě pramencových návínů, koláčů, potáčů, rozprostřených vláknových seskupení, rohoží, nebo pro výrobu nastříhaných nití, kde jednotlivé nitě sestávají z nekonečných vláken o průměru, který může být v rozmezí od 5 do okolo 24 mikrometrů. Preparační kompozice podle vynálezu je zejména přizpůsobená výrobě jemných nití (o jemnosti nižší než 600 tex), shromážděných ve formě pramenců, na rozdíl od tradičních vodných preparačních kompozic.

25 Preparační kompozice podle vynálezu se výhodně nanáší s výhodou při způsobu podle vynálezu na nekonečná vlákna, určená ke sdružování do nití, a poté se polymeruje vlivem tepelného zpracování, které se provádí nezávisle na zvláknování (nejsou tak zapotřebí zařízení pod každou tryskovou hlavou) a může se provádět v různých stadiích způsobu po zvláknování.

30 Tepelné zpracování se může zejména provádět na nitích shromažďovaných při vytváření kompozitu spojením nití, opatřených preparační kompozicí, s organickou hmotou. V případě, kdy jsou získané nitě shromažďovány ve formě návínů, může se tepelné zpracování provádět na návínech nití před požitím nití, zejména zpracování provádí v úrovni návínů nitě před jejím odvíjením, je žádoucí, aby závity nitě, tvořící tyto náviny, měly úhel křížení nejméně rovný 1,5°, aby se zabránilo slepování mezi závity prostřednictvím polymerované preparační kompozice,  
35 které by znesnadňovaly odebírání nití.

40 Nitě získané po sdružování nekonečných vláken mohou být rovněž sbírány na posouvajících se přijímacích nosičích. Mohou být vrhány ústrojím, sloužícím rovněž pro jejich protahování, směrem ke sběrnému povrchu, posouvajícímu se napříč k vrhaným nitím pro získání rozprostřeného seskupení nití ze vzájemně promísených nekonečných vláken, nazývaných „mat“, přičemž v tomto případě se tepelné zpracování může provádět na nitích rozprostřených na sběrné ploše. Popřípadě může být pojivo (které může eventuálně obsahovat a přinášet do preparační kompozice výše uvedený katalyzátor nebo katalyzátory) vrháno na rozprostřené seskupení před  
45 tepelným zpracováním souboru a tepelné zpracování může polymerovat současně pojivo a preparační kompozici.

50 Nitě mohou být rovněž stříhány před sbíráním pomocí ústrojí, sloužícího k jejich tažení, přičemž stříhané nitě jsou shromažďovány na přijímacích nosičích, přičemž v tomto případě se tepelné zpracování provádí přednostně v úrovni nastříhaných nití, rozložených na přijímacích nosičích.

55 Doby zpracování nití, sbíraných ve formě návínů pramenců o hmotnosti několika kilogramů, jsou nejméně 1 hodinu na teplotách vyšších než okolo 140 °C, s výhodou řádově 160 °C, když jsou nitě povlékány kompozicí podle vynálezu, neobsahující specifický katalyzátor nebo katalyzátory (vysoká teplota podporuje tvorbu stabilnějších sloučenin), přičemž doba zpracování se pohybuje podle tvaru a hmotnosti pramencového návínu a větší část této doby je přiřazena zvyšování



teploty skleněné hmoty, obsažené v návinu. Když nitě, povlečené kompozicí podle vynálezu, neobsahují specifický katalyzátor nebo katalyzátory, jsou sbírány na jednom nebo více posouvajících se nosičích, provádí se tepelné zpracování na nosiči nebo nosičích, přičemž teplota zpracování je okolo 140 °C. Teplota zpracování, bez ohledu na způsob sbírání nití, může být  
5 snížena o několik desítek stupňů (může se snížit například o 10 až 30 °C a být v rozmezí od okolo 120 do 140 °C) a doba zpracování může být snížena, když kompozice povlékající nitě obsahuje nejméně jeden specifický katalyzátor, jak bylo uvedeno výše.

Nitě mohou být rovněž sbírány, aniž by byly podrobeny tepelnému zpracování, přičemž  
10 k tepelnému zpracování dochází následně. Zejména mohou být nitě sbírány ve formě návinů a poté odebrány z návinů pro podrobení následným zpracováním (například pro stříhání ústrojím sloužícím rovněž pro jejich mechanické unášení), přičemž tepelné zpracování se může provádět na nitích před, během a po přídavných zpracováních (zejména po stříhání, přičemž tepelné zpracování se může provádět na ústrojí pro sbírání nastříhaných nití).

Nitě, opatřené preparační kompozicí, mohou být rovněž sbírány, aniž by byly tepelně  
15 zpracovány, a mohou být následně tepelně zpracovány po spojení s organickou hmotou při tvorbě kompozitu, přičemž uvedená hmota obsahuje eventuálně nejméně jeden katalyzátor, jak bylo uvedeno výše. Podle použité organické hmoty může být tepelné zpracování doprovázeno  
20 zpracováním ultrafialovým zářením nebo zpracováním elektronovým svazkem. Doba tepelného zpracování při tvorbě kompozitu je obecně nejméně dvě hodiny, při teplotách vyšších než okolo 130 °C a s výhodou řádově 180–200 °C.

Skleněné nitě s povlakem preparační kompozic podle vynálezu a/nebo získané způsobem podle  
25 vynálezu jsou povlečené nepolymerovanou preparační kompozicí, nebo preparační kompozicí, polymerovanou po tepelném zpracování. Tyto nitě vykazují ztrátu žíháním s výhodou nižší než 3 hmotn. % a s výhodou nižší než 1,5 hmotn. %. Malé množství preparační kompozice, uložené na nitě, dovoluje značně snížit problémy slepování mezi nitěmi, zejména když jsou sbírány ve formě návinů, a dovoluje rovněž lepší otevření nitě při impregnaci vyztužovanou hmotou a je  
30 ekonomicky výhodné.

Nitě, získané podle vynálezu, jsou snadno manipulovatelné a mohou se nacházet po sbírání  
v různých formách, vyžadujících nebo nevyžadujících fáze přídavného zpracování nití, přičemž tyto fáze probíhají před tepelným zpracováním nebo po něm a/nebo shromažďování nití.  
35 Skleněné nitě tak mohou být ve formě stříhaných nití, mohou být sdružené ve formě provazců, stužek, rozprostřených seskupení, rohoží nebo sítí, tkané nebo netkané. Nitě podle vynálezu se vyznačují zejména dobrou pevností v tahu.

Kompozity, s výhodou získané kombinováním nejméně skleněných nití podle vynálezu  
40 a nejméně jedné organické a/nebo anorganické hmoty (podíl skla uvnitř těchto kompozitů je obecně v rozmezí od 30 do 70 hmotn. %) mají dobré mechanické vlastnosti, jak je patrné z následujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

5 Další výhody a vlastnosti podle vynálezu budou patrné z následujících příkladů preparačních kompozic podle vynálezu a vlastností nití s povlakem těchto kompozic nebo vlastností kompozitů, obsahujících tyto nitě. Tyto příklady slouží pouze pro ilustraci a neomezují rozsah vynálezu.

## Příklad 1

10

Nekonečná vlákna o průměru 14 mikrometrů, získaná vytahováním z výchozích pramének roztaveného skla způsobem podle vynálezu, jsou povlečená následující preparační kompozicí, vyjádřenou v hmotnostních procentech:

15 Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– trimethylolpropan–triglycidylether <sup>(1)</sup>	34,0 %
– diglycidylether 1,4 butandiolu <sup>(2)</sup>	18,4 %
– 1,2–epoxyhexadekan <sup>(3)</sup>	29,1 %
– anhydrid kyseliny methylnetrahydroftalové	10,0 %

Katalyzátor:

– 1–methyl–imidazol <sup>(5)</sup>	0,5 %
------------------------------------	-------

Přísady:

– vázací činidlo ve formě polyethoxylovaného alkylsilanu <sup>(6)</sup>	8,0 %
---	-------

Poměr r v této kompozici je 0,24.

20 Nekonečná vlákna se shromáždí do nití, které se navíjejí ve formě pramenců do návinu o hmotnosti přibližně 13,5 kg, načež se pramence ohřívají při teplotě 140 °C po dobu 6 hodin.

25 Nitě se poté odebírají z návinů pro měření jejich síly na mezi přetržení v tahu v podmínkách určených normou ISO 3341. Výsledky na 8 až 10 vzorcích (se směrodatnými odchylkami uvedenými v závorkách) jsou shrnuty ve srovnávací tabulce I na konci popisu, udávající rovněž ztrátu žiháním získaných nití.

## Příklad 2

30

Nekonečná vlákna o průměru 14 mikrometrů, získaná vytahováním z výchozích pramének roztaveného skla způsobem podle vynálezu, jsou povlečená následující preparační kompozicí, vyjádřenou v hmotnostních procentech:

35 Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– 3,4–epoxycyklohexylmethyl–3,4–epoxycyklohexynkarboxylát <sup>(7)</sup>	28 %
– směs na bázi vinylcyklohexenmonoxidu <sup>(8)</sup>	28 %
– směs anhydridu kyseliny ftalové, anhydridu kyseliny hexahydroftalové a anhydridu kyseliny tetrahydroftalové <sup>(9)</sup>	28 %

Přísady:

– gama–methakryloxypropyltrimethoxysilanové <sup>(10)</sup> vázací činidlo	10 %
– izopropylpalmitátové textilní činidlo	6 %

Poměr r v této kompozici je 0,7 a tato kompozice má viskozitu 64 mPa.s při 20 °C.

Nekonečná vlákna se shromáždí do nití, které se navíjejí ve formě pramencových návínů, majících přibližnou hmotnost 13,5 kg. Takto shromážděné nitě nejsou tepelně zpracovávány.

5

Ze získaných nití, majících jemnost 320 tex, se vytvoří kompozitní desky s rovnoběžnými nitěmi podle normy NF 57152. Vyztužená pryskyřice je pryskyřice Epoxy LY 556, na trhu dostupná pod tímto označením od společnosti CIBA Geigy, k níž se přidá, na 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice, 90 dílů tvrdidla, na trhu dostupného pod označením HY 917 od společnosti CIBA geigy a 0,5 dílů urychlovače, na trhu dostupného pod označením DY 070 od společnosti CIBA Geigy.

10

Zhotovené desky se poté tepelně zpracovávají a mechanické vlastnosti, které tyto desky mají, v ohybu a ve smyku, se měří podle norem ISO 178 a ISO 4585 před stárnutím a po ponoření těchto desek do vody o teplotě 98 °C na dobu 24 hodin. Výsledky získané na 8 až 10 vzorcích jsou shrnuty ve srovnávací tabulce II, uvedené na konci popisu a udávající typ pryskyřice použité pro desky, zlomové napětí v ohybu pro podíl skla 100 % před a po stárnutí, a zlomové napětí ve smyku před a po stárnutí. Směrodatné odchylky jsou uvedené v závorkách.

15

### Příklad 3

Postupuje se stejným způsobem, jako v příkladě 2, přičemž se však provádí tepelné zpracování v úrovni návínů nití a nikoliv v úrovni kompozitních desek. Pramencové náviny nití, získaných v příkladě 2, se tak zahřívají v daném příkladě na 160 °C po dobu 8 hodin. Není pozorována žádná deformace těchto pramencových návínů. Získané výsledky na kompozitních deskách jsou v daném příkladě shrnuty v tabulce II.

20

Měří se rovněž síla přetržení v tahu a pevnost v přetrhu u tepelně zpracovávaných nití, vytahovaných z návínů, jako v příkladě 1. Výsledky jsou shrnuty do tabulky I.

25

### Příklad 4

Nekonečná vlákna o průměru 14 mikrometrů, získaná podle vynálezu, se povlékají preparační kompozicí následujícího složení (v hmotnostních procentech):

30

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– 3,4–epoxycyklohexylmethyl–3,4–epoxycyklohexynkarboxylát <sup>(7)</sup>	25,0 %
– diglycidylether 1,4 butandiolu <sup>(2)</sup>	10,0 %
– 2–ethylhexylglycidylether <sup>(11)</sup>	20,0 %
– anhydrid kyseliny methyl–5–norbornen–2,3–dikarboxylové <sup>(12)</sup>	36,5 %

Katalyzátor:

– 1–methylimidazol <sup>(5)</sup>	0,5 %
-----------------------------------	-------

Přísady:

– vázací činidlo ve formě polyethoxylovaného alkylsilanu <sup>(6)</sup>	8,0 %
---	-------

35

Poměr r v této kompozici je 1,3 a tato kompozice má viskozitu 72 mPa.s při 20 °C.

Nekonečná vlákna se shromáždí do nití, které se navíjejí ve formě pramencových návínů, majících přibližnou hmotnost 13,5 kg, a poté se zahřívají při teplotě 160 °C po dobu 6 hodin. Pevnost v přetrhu a síla v přetržení se poté měří jako v příkladě 1 (tab.I). Pevnost nití v otěru se

40

rovněž vyhodnocuje vážením vločkového materiálu, vytvořeného po průchodu nití přes sérii tyčí. Pro různé nitě, opatřené polymerovanou preparační kompozicí popsanou v tomto příkladě, je množství vločkového materiálu, vycházejícího ze zkoušky, řádově 1 mg na kilogram zkoušené nitě.

5

Pro srovnání mohou nitě, povlečené vodnou preparační kompozicí na bázi emulze epoxidové pryskyřice, silanů a povrchově aktivních látek, sušené obvyčejnými způsoby, tvořit 200 mg i 500 mg vloček na kilogram nitě.

10

#### Příklad 5

Nekonečná vlákna o průměru 10 mikrometrů, získaná podle vynálezu se opatří povlakem následující preparační kompozice následujícího složení (v hmotnostních procentech):

15

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– diglycidylether na bázi fenolového novolaku <sup>(13)</sup>	25,0 %
– diglycidylether 1,4 butandiolu <sup>(2)</sup>	10,0 %
– 2-ethylhexylglycidylether <sup>(11)</sup>	16,5 %
– anhydrid kyseliny methylnorbornen-2,3-dikarboxylové <sup>(4)</sup>	40,0 %

Katalyzátor:

– 1-methylimidazol <sup>(5)</sup>	0,5 %
-----------------------------------	-------

Přísady:

– vázací činidlo ve formě polyethoxylovaného alkylsilanu <sup>(6)</sup>	8,0 %
---	-------

Poměr r v této kompozici je 1,57 a tato kompozice má viskozitu 104 mPa.s při 20 °C.

20

Nekonečná vlákna se shromáždí do nití, které se navíjejí ve formě koláčů o hmotnosti okolo 75 kg a poté se zahřívají při teplotě 140 °C po dobu 6 hodin. Síla v přetržení a pevnost v přetrhu se poté měří jako v příkladě 1 (tab.I).

25

#### Příklad 6

Nekonečná vlákna o průměru 10 mikronů, získaná podle vynálezu, se povlékají preparační kompozicí následujícího složení (v hmotnostních procentech):

30

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– trimethylolpropan-triglycidylether <sup>(1)</sup>	24,0 %
– 2-ethylhexylglycidylether <sup>(11)</sup>	24,0 %
– anhydrid kyseliny methyl-5-norbornen-2,3-dikarboxylové <sup>(12)</sup>	40,0 %

Přísady:

– gamma-methakryloxypropyltrimethoxysilanové <sup>(10)</sup> vázací činidlo	12,0 %
---	--------

Poměr r v této kompozici je 1,9.

35

Nekonečná vlákna se shromáždí do nití, které se navíjejí ve pramenců. Shromážděné nitě nejsou tepelně zpracovány.

Z uvedených nití, snadno se odtahujících z návinů, se vytvářejí kompozitní desky stejným způsobem, jako v příkladě 2, které se poté tepelně zpracovávají, a mechanické vlastnosti těchto desek, změřené ve stejných podmínkách jako v příkladě 2, jsou shrnuty v tabulce II.

5

## Příklad 7

Postupuje se stejným způsobem, jako v příkladě 6, při použití stejné preparační kompozice, ale mající nižší podíl vázacího činidla (11,6 % místo 12 %) a obsahující kromě toho katalyzátor ve formě 2,4,6-tridimethylaminomethylfenol pod obchodním označením „Protex NX3“ společnosti PROTEX, s obsahem 0,4 hmotn. % kompozice.

10

## Příklad 8

15

Nekonečná vlákna, získaná podle vynálezu, se opatří povlakem preparační kompozice následujícího složení (v hmotnostních procentech):

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

20

– tetraglycidylether 4,4'-diaminodifenylmethanu <sup>(14)</sup>	20,0 %
– kresylglycidylether <sup>(15)</sup>	15,0 %
– diglycidylether cyklohexanodimethanolu <sup>(16)</sup>	8,0 %
– anhydrid kyseliny methylhexahydroftalové <sup>(17)</sup>	42,0 %

Katalyzátor:

– 2-propylimidazol <sup>(18)</sup>	0,3 %
------------------------------------	-------

Přísady:

– gama-methakryloxypropyl-trimethoxysilanové <sup>(10)</sup> vázací činidlo	8,7 %
– gama-glycidoxypropyl-trimethoxysilanové <sup>(19)</sup> vázací činidlo	6,0 %

Poměr r v této kompozici je 1,68.

25

Poté se postupuje jako v příkladě 6, přičemž se ve vyrobených deskách kompozitu použije místo epoxidové pryskyřice polyesterové pryskyřice M 402, na trhu dostupné pod tímto označením od společnosti CIBA Geigy, k níž se přidá na 100 hmotnostních dílů polyesterové pryskyřice 20 dílů změkčovadla, dodávaného pod označením F 8010 C společností CIBA Geigy, 16,5 dílů styren a 1,5 dílu urychlovače dodávaného pod označením THM 60 společností CIBA Geigy.

30

Výsledky jsou shrnuty v tabulce II.

## Příklad 9

35

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladě 6, přičemž se nahradí použitá preparační kompozice kompozicí následujícího složení (v hmotnostních procentech):

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

– bisfenol–A–diglycidylether <sup>(20)</sup>	21,0 %
– kresylglycidylether <sup>(15)</sup>	25,0 %
– anhydrid kyseliny methylhexahydroftalové <sup>(17)</sup>	42,0 %

## Katalyzátor:

– organokovový amin v polyglykolech <sup>(21)</sup>	0,4 %
---	-------

## Přísady:

– gama–methakryloxypropyl–trimethoxysilanové <sup>(10)</sup> vázací činidlo	11,6 %
– izopropylpalmitátové textilní činidlo	6,0 %

Poměr r v této kompozici je 2,96.

- 5 Nekonečná vlákna se sdružují do nití, které se navíjejí ve formě pramenců a poté se zahřívají na 145 °C po dobu 8 hodin. Síla v přetržení a pevnost v přetrhu se poté měří jako v příkladě 1 (tabulka I).

- 10 Ze získaných nití, vytahujících se snadno z návinů, se kompozitní desky vytvářejí stejným způsobem jako v příkladě 3, přičemž se však jako pryskyřice použije namísto epoxidové pryskyřice LY 556 epoxidová pryskyřice CY 205, dodávaná pod tímto označením společností CIBA Geigy, ke které se přidává na 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice 32 hmotnostních dílů tvrdidla, dodávaného pod označením HT 972 společností CIBA Geigy.

- 15 Mechanické vlastnosti získaných desek se měří jako v příkladě 2, před stárnutím a po ponoření desek do vody při teplotě 98 °C, tentokrát na dobu 72 hodin (tabulka II).

## Příklad 11

- 20 Postupuje se jako v příkladě 2 při použití stejné preparační kompozice, ale obsahující menší podíl 3,4–epoxycyklohexylmethyl–3,4–epoxycyklohexynkarboxylátu (9,3 % místo 28 %) a zvýšený podíl směsi anhydridu kyseliny ftalové, anhydridu kyseliny hexahydroftalové a anhydridu kyseliny tetrahydroftalové (58 % místo 28 %). Poměr r v kompozici je 2,84 a tato kompozice má
- 25 viskozitu 76 mPa.s při teplotě 20 °C.

Výsledky jsou shrnuté v tabulce II.

## 30 Příklad 12

Postupuje se jako v příkladě 3, přičemž se použije preparační kompozice, uvedená v příkladě 11.

Výsledky jsou shrnuté v tabulkách I a II.

- 35 Odolnost nití proti otěru se rovněž měří jako v příkladě 4. Zvážené množství vloček, získaných ze zkoušky, činí 99 mg/kg nitě.

## 40 Příklad 13

Nekonečná vlákna o průměru 14 mikrometrů, získaná podle vynálezu, se pvlékají následující kompozicí (v hmotnostních procentech):

Složky základního systému o molekulové hmotnosti nižší než 750:

- 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklohexylkarboxylát <sup>(7)</sup>	9,25 %
- směs na bázi vinylcyklohexanmonoxydu <sup>(8)</sup>	9,25 %
- směs anhydridu kyseliny ftalové, anhydridu kyseliny hexahydroftalové a anhydridu kyseliny tetrahydroftalové <sup>(9)</sup>	55,5 %

Prísady:

- gama-methakryloxypropyl-trimethoxysilanové <sup>(10)</sup> vázací činidlo	20 %
- izopropylpalmitátové textilní činidlo	6,0 %

5 Poměr r v této kompozici je 4,19 a kompozice má viskozitu 62 mPa.s při teplotě 20 °C.

Nekonečná vlákna se sdružují do nití, které se navijí ve formě pramenců a poté zahřívají na 160 °C po dobu 8 hodin. Síla v přetržení a pevnost v přetrhu se poté měří jako v příkladě 1 (tabulka I).

10

Odolnost nití proti otěru se rovněž měří jako v příkladě 4. Zvážené množství vloček, získaných ze zkoušky, činí 57 mg/kg nitě.

Srovnávací příklad

15

Mechanické vlastnosti kompozitů, získaných pomocí nití popsaných v příkladech 2,3,6 až 12 se srovnávají s mechanickými vlastnostmi kompozitů získaných pomocí referenčních nití s povlakem vodné preparační kompozice na bázi emulze epoxidové pryskyřice, silanů a povrchově aktivních činidel, přičemž tato povrchově aktivní činidla jsou vytvořena stejným způsobem jako v příkladech 8 (přičemž se však provádí tepelné zpracování v úrovni návinů nití a nikoliv v úrovni návinů kompozitních desek) a 10 (k tepelnému zpracování nití dochází při vyšší teplotě) a mechanické vlastnosti těchto posledně jmenovaných kompozitů, naměřených jako v příkladech 2 a 10, jsou shrnuty ve srovnávací tabulce II.

20

25 V předchozích příkladech se pozoruje, že s nitěmi povlečenými preparační kompozicí se dá snadno manipulovat bez ohledu na to, zda byly tepelně zpracovány nebo ne, a mají dobré vlastnosti z hlediska pevnosti v tahu. Pozoruhodným a výhodným způsobem jsou vlastnosti z hlediska pevnosti v tahu u nití opatřených preparační kompozicí podle vynálezu po začátku stárnutí ve vlhkém prostředí, než před stárnutím nití, opatřených povlakem preparační kompozice.

30

Nitě získané podle vynálezu mají kromě toho nižší ztrátu žiháním, dobrou odolnost proti otěru, a dovolují účinně vyztužovat organické a/nebo anorganické hmoty.

35

Malá množství vloček získaných při zkoušce odolnosti nití proti otěru a dobré vlastnosti v pevnosti nití v tahu dovolují rovněž konstatovat, že nitě získané podle vynálezu mají dobrou celistvost. Získané nitě poskytují rovněž dobré výsledky při tvarování.

40

Nitě s povlakem preparační kompozice podle vynálezu dovolují kromě toho získat kompozity mající stejně dobré mechanické vlastnosti, jako kompozity získané z nití s povlakem tradičních vodných preparačních kompozic.

45

Skleněné nitě podle vynálezu mohou sloužit pro různé účely, například pro použití v textilním zpracování, jako je výroba osnov snování, nebo přímo vyztužování, jako je vyztužování organických hmot (například plastů) nebo anorganických hmot (například hmot na bázi cementu) pro získání kompozitních výrobků.

- (1) Dostupný pod značkou „Heloxy 5048“ společnosti Shell.  
 (2) Dostupný pod značkou „Heloxy 67“ společnosti Shell.  
 (3) Dostupný pod značkou „UVR 6216“ Union Carbide.  
 (4) Dostupný pod značkou „HY 917“ společnosti CIBA Geigy.  
 5 (5) Dostupný pod značkou „DY 917“ společnosti CIBA Geigy.  
 (6) Dostupný pod značkou „Silquest A 1230“ společnosti OSI.  
 (7) Dostupný pod značkou „UVR 6110“ společnosti Union Carbide.  
 (8) Dostupný pod značkou „UVR 6200“ společnosti Union Carbide.  
 (9) Dostupný pod značkou „HY 905“ společnosti CIBA Geigy.  
 10 (10) Dostupný pod značkou „Silquest A 174“ společnosti OSI.  
 (11) Dostupný pod značkou „Heloxy 116“ společnosti Shell.  
 (12) Dostupný pod značkou „HY 906“ společnosti CIBA Geigy.  
 (13) Dostupný pod značkou „Araldite PY 307“ společnosti CIBA Geigy.  
 (14) Dostupný pod značkou „Araldite MY 722“ společnosti CIBA Geigy.  
 15 (15) Dostupný pod značkou „Heloxy 62“ společnosti Shell.  
 (16) Dostupný pod značkou „Heloxy 107“ společnosti Shell.  
 (17) Dostupný pod značkou „HY 1102 8D“ společnosti CIBA Geigy.  
 (18) Dostupný pod značkou „Actiron NXJ 60“ společnosti PROTEX.  
 (19) Dostupný pod značkou „Silquest A 187“ společnosti OSI.  
 20 (20) Dostupný pod značkou „Araldite GY 250“ společnosti CIBA Geigy.  
 (21) Dostupný pod značkou „DY 071“ společnosti CIBA Geigy.  
 (22) Dostupný pod značkou „Heloxy 84“ společnosti Shell.

## 25 Srovnávací tabulka I

	Př.1	Př.3	Př.4	Př.5	Př.10	Př.12	Př.13
Jemnost (tex)	320	320	320	84	320	320	320
Ztráta žiháním (%)	0,93	0,58	0,82	0,56	0,42	0,39	0,40
Síla v přetřžení tahem (N)	161,9	178,5	186,4	46,1	168,7	183,4	177,7
$\sigma$	(7,8)	(10,8)	(6,9)	(2,0)	(5,9)	(7,8)	(13,7)
pevnost v přetrhu (g/tex)	48,6	57,8	57,0	53,3	53,6	55,2	56,1
$\sigma$	(2,3)	(3,4)	(2,0)	(2,8)	(2,0)	(2,3)	(4,4)

## 30 Srovnávací tabulka IIa

	Př.2	Př.3	Př.6	Př.7	Př.8	Př.9
Použitá pryskyřice	epoxy	epoxy	epoxy	epoxy	polyester	epoxy
Zlomové napětí v ohybu při 100 % skla (Mpa)						
–před stárnutím	2341	2122	2207	2361	2268	2274
$\sigma$	(65)	(62)	(46)	(63)	(68)	(66)
–po stárnutí	2241	1767	1822	1758	1406	1883
$\sigma$	(89)	(65)	(29)	(81)	(38)	(69)
Zlomové napětí ve smyku (MPa)						
–před stárnutím	64,7	86,0	56,0	69,4	59,8	48,8
$\sigma$	(1,0)	(9,5)	(0,9)	(0,8)	(0,4)	(0,8)
–po stárnutí	42,3	72,1	49,4	50,8	28,6	49,0
$\sigma$	(5,1)	(1,3)	(1,3)	(1,4)	(0,2)	(0,5)



Srovnávací tabulka IIb

	Př.10	Př.11	Př.12	Srov.př.	Srov.př.
Použitá pryskyřice	epoxy	epoxy	epoxy	polyester	epoxy
Zlomové napětí v ohybu při 100 % skla (MPa)					
–před stárnutím	2022	2379	2334	2440	2280
$\sigma$	(83)	(43)	(49)	(70)	(40)
–po stárnutí	1408	2211	1977	1370	1400
$\sigma$	(67)	(99)	(85)	(40)	(20)
Zlomové napětí ve smyku (MPa)					
–před stárnutím	56,3	85,1	68,6	56,5	69,5
$\sigma$	(0,9)	(1,4)	(1,8)	(1,0)	(1,0)
–po stárnutí	41,2	64,7	49,0	25,0	40,0
$\sigma$	(0,7)	(2,1)	(1,6)	(0,5)	(0,4)

5 V tabulkách značí  $\sigma$  směrodatné odchylky

10

## PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Skleněná nit povlečená preparační kompozicí tvořenou roztokem o viskozitě nižší než 0,4 Pa.s nebo rovné 0,4 Pa.s, obsahující méně než 5 hmotn. % rozpouštědla a obsahující nejméně jeden tepelně polymerovatelný a/nebo zesilovatelný základní systém, obsahující nejméně 60 hmotn. % složek molekulové hmotnosti nižší než 750 a obsahující nejméně 60 hmotn. % směsi:

20

- složky/složek s nejméně jednou reaktivní epoxidovou funkční skupinou a
- složky/složek s nejméně jednou reaktivní anhydridovou funkční skupinou.

25

2. Skleněná nit podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že základní systém tvoří od 60 do 100 hmotn. % preparační kompozice.

30

3. Skleněná nit podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n á t í m**, že základní systém je tvořen pouze složkami majícími nejméně jednu reaktivní epoxidovou funkční skupinu nebo reaktivní anhydridovou funkční skupinu.

35

4. Skleněná nit podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **v y z n a ě n á t í m**, že kompozice dále obsahuje nejméně jeden katalyzátor, usnadňující otevření reaktivních anhydridových nebo reaktivních epoxidových funkčních skupin působením tepla.

5. Skleněná nit podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **v y z n a ě n á t í m**, že kompozice obsahuje dále nejméně jedno vázací činidlo v podílech od 0 do 25 hmotn. %.

40

6. Skleněná nit podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **v y z n a ě n á t í m**, že kompozice obsahuje dále nejméně jedno filmotvorné činidlo v podílech od 0 do 10 hmotn. %.

7. Skleněná nit podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **v y z n a ě n á t í m**, že kompozice obsahuje dále nejméně jedno textilní činidlo v podílech od 0 do 15 hmotn. %.

- 5 8. Preparační kompozice pro skleněnou nit, tvořená roztokem o viskozitě nižší než 0,4 Pa.s nebo rovné 0,4 Pa.s, obsahující méně než 5 hmotn. % rozpouštědla a obsahující nejméně jeden tepelně polymerovatelný a/nebo zesíťovatelný základní systém, obsahující nejméně 60 hmotn. % složek molekulové hmotnosti nižší než 750 a obsahující nejméně 60 hmotn. % směsi:
- složky/složek s nejméně jednou reaktivní epoxidovou funkční skupinou a
  - složky/složek s nejméně jednou reaktivní anhydridovou funkční skupinou.
- 10 9. Způsob výroby nití ze skleněných vláken opatřených preparační kompozicí, při kterém se vytahuje větší počet výchozích pramének roztaveného skla, vytékajících z většího počtu trysek, vytvořených ve spodní části jedné nebo více tryskových hlav, ve formě jednoho nebo více seskupení nekonečných vláken, načež se nekonečná vlákna sdružují do jedné nebo více
- 15 se sbírají na pohybujícím se nosiči, **v y z n a ě n ý t í m**, že se během vytahování a před sdružováním nekonečných vláken do nití na povrch nekonečných vláken nanáší preparační kompozice podle nároku 8.
- 20 10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a ě n ý t í m**, že nitě se shromažďují ve formě návinů na otáčejícím se nosiči, přičemž úhel křížení je nejméně rovný 1,5 °.
- 25 11. Způsob podle nároku 9 nebo 10, **v y z n a ě n ý t í m**, že se preparační kompozice podrobuje tepelnému zpracování během sbírání nití povlečených uvedenou kompozicí nebo po tomto sbírání.
- 30 12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 11, **v y z n a ě n ý t í m**, že sbírané nitě, opatřené preparační kompozicí, jsou uváděny do styku s vyztužovanou organickou hmotou před vystavením souboru tepelnému zpracování pro získání kompozitu.
- 35 13. Kompozit obsahující nejméně jednu organickou a/nebo anorganickou hmotu a skleněné nitě, opatřené preparační látkou, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje alespoň zčásti skleněné nitě s preparační látkou podle kteréhokoli z nároků 1 až 7.

---

Konec dokumentu

---