

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259644

(11)

(31)

(51) Int. Cl.⁴
C 03 C 25/00

(22) Přihlášeno 10 04 87

(21) {PV 2584-87.T}

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

BOGDAN ZDENĚK ing., FALTYS JAROSLAV ing., LITOMYŠL

(54) Lubrikace pro úpravu skleněných vláken

1

2

Řešení se týká oboru povrchové úpravy skleněných vláken přímou lubrikací, která nemusí být z vláken odstraňována. Lubrikace spočívá v tom, že jako její filmotvorné složky je použito kombinace polyvinylacetátu s nasycenou nízkomolekulární polyesterovou pryskyřicí v hmotnostním poměru 1 ku 1 až 5 ku 1. Jako vazného prostředku může být použito buď 0,1 až 1 % hmot. organokřemičitých sloučenin nebo 0,5 až 5 % hmot. chromového komplexu kyseliny metakrylové.

Vynález se týká lubrikace pro úpravu skleněných vláken, obsahující vodnou disperzi filmotvorných složek, mazacích složek, tenzidu, vazného a antistatického prostředku a regulátoru pH.

Skleněná vlákna se vyrábějí tak, že se roztavená sklovina přesně stanoveného složení odtahuje vysokou rychlostí z určitého počtu trysek umístěných ve dně platinové tavicí pisky. Takto vyrobená skleněná vlákna se sdružují pomocí sdružovacího zařízení do pramene rovnoběžných vláken a navíjejí se na otáčivý buben. Pro umožnění dalšího textilního zpracování se vlákna povrchově upravují lubrikacemi, které se aplikují již při jejich tažení a tvarování ve formě vodných roztoků nebo emulzí. V moderních výrobních vláken se nejčastěji setkáváme s lubrikacemi přímými — plastikářskými a nepřímými — textilními. Rozdíl mezi nimi je v tom, že přímé lubrikace tvoří funkční složku vláken i výrobků z nich, kdežto nepřímé lubrikace chrání vlákna jen dočasně, umožňují pouze jejich textilní zpracování do tkanin a potom jsou z nich odstraněny vypráním nebo vypálením. Přímé lubrikace předávají pramenům skleněných vláken soudržnost při zpracování a určují výsledný charakter rovingu s ohledem na další technologie zpracování, jako je výroba sklolaminátů metodou přesného navíjení, tažení profilů, výroba sklolaminátů sekáním rovingů při strojním nanášení nebo výroba sklolaminátů kontaktním laminováním rovingových tkanin. Pro uvedené technologické aplikace je nutno doposud skleněná vlákna upravovat různými lubrikacemi, které jim předávají požadované vlastnosti. Používá se dvou až tří lubrikací lišících se koncentrací i obsahově s ohledem na výsledný charakter rovingu. Běžně se používají přímé lubrikace o obecném složení:

	% hmot.
filmotvorná složka	3,0 až 10,0
vazná složka	0,1 až 5,0
mazací složka	0,01 až 2,0
tenzid	0,0 až 0,5
antistatické látky	0,0 až 1,0
regulátory pH	0,0 až 0,3
voda	do 100,0

Z filmotvorných látek, jejichž funkce spočívá v tom, že chrání povrch skleněných vláken a slepí je v jeden pramen, jsou uváděny polyesterové pryskyřice (francouzský pat. č. 1 255 793 a č. 1 350 771, pat. USA č. 3 428 518), případně modifikované olejem (francouzský pat. č. 1 191 102), dále epoxidové pryskyřice (francouzský patent čís. 2 110 469 a č. 2 318 833, japonský patent č. 7 705 391), nebo polyvinylacetátové disperze (pat. USA č. 3 116 192 a č. 3 969 299 a japonský pat. č. 7 635 799), butadienstyrenové latexy (pat. USA č. 3 025 588, pat. NSR č. 1 052 354) a kopolymery etylénoxidu a pro-

pylenoxidu, případně nízkomolekulární aminoamidové nebo aminoimidové pryskyřice.

Jako mazacích látek v přímých lubrikacích je používáno převážně kationaktivních látek, které velmi dobře lnou k anionaktivnímu povrchu skleněných vláken. Jsou to amidy mastných nenasyčených i nasycených kyselin, kde kyselá skupina obsahuje 4 až 24 atomy uhlíku, zejména kyselina pelargonová, kyselina stearová, kyselina palmitová nebo kyselina olejová. Zvláště se osvědčila mazadla, která vznikla reakcí tetraetylenpentinu či dietylenetriaminu s mastnými kyselinami, jako kyselinou stearovou nebo kyselinou olejovou.

Vazných prostředků, které jsou schopny zprostředkovat vazbu na mezních plochách mezi sklem a laminační pryskyřicí, je uváděna celá řada. Patří sem silanové a siloxanové látky, jako např. vinyl-, alkoxy-, amino-, epoxy-, acyloxy-, nebo metakryl-silany, mající na druhé straně hydrolyzovatelné skupiny alkoxy nebo halogenové, jako gama-metakryloxypropyltrimetoxysilan, gama-aminopropyltriethoxysilan nebo gama-glycidoxypropyltrimetoxysilan.

Další skupinou vazných prostředků jsou komplexní sloučeniny Wernerova typu, kde trojmocný atom jádra např. chromu je koordinován s organickou sloučeninou, jako je např. kyselina metakrylová za vzniku dichlorchrommetakrylátu. Tento produkt v jistých kombinacích působí též jako antistatický prostředek při povrchových úpravách skleněných vláken.

Za účelem lepší smáčivosti a rozprostíratelnosti na povrchu skleněných vláken při velkých odtahových rychlostech jsou lubrikace doplněny o tenzidy typu alkyl-fenolpolyglykol-éteru nebo etylénoxidovaných aduktů kationaktivní povahy.

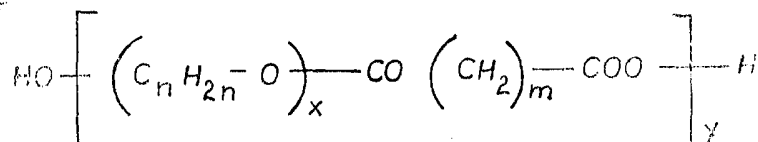
Jako regulátorů pH, jehož hodnota se má u přímých lubrikací pohybovat v rozmezí pH 3 až 5, je používáno kys. octové, eventuálně vodného roztoku amoniaku.

Polyvinylacetátové disperze mívají zřídka vlastnosti požadované pro příslušné aplikace. Při použití na přípravu lubrikací, které musí předávat skleněným vláknům vlastnosti požadované od finálního výrobku, je nutná jejich modifikace k dosažení požadované elasticity a rozpustnosti v laminačních pryskyřicích. Tento postup je však velmi omezen, neboť ani látky, které si jsou chemicky velmi podobné, se ne vždy, navzájem mísí. Některá změkčovadla, jako dibutylsebakát, migrují do částic polymeru velmi pomalu i za zvýšených teplot. Možnosti využití vnější plastifikace jsou omezené a hlavní nevýhoda spočívá v migraci změkčovadla na povrch, což se v daném případě může projevit i sníženou rozpustností filmu upravených skleněných vláken v laminační pryskyřici.

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí lubrikací pro povrchovou úpravu skleněných vláken podle tohoto vy-

nálezu, jehož podstata spočívá v tom, že filmotvornou složkou je polyvinylacetát s nasycenou nízkomolekulární polyesterovou pryskyřicí v hmotnostním poměru 1 ku 1 až 5 ku 1. Filmotvorná složka, kterou je

nasycená nízkomolekulární polyesterová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti M_n v rozmezí 1 000 až 2 000 s velikostí částic v rozmezí 0,1 až 5 mikrometrů, má obecný vzorec



kde $n = 2$ až 10 , $m = 1$ až 10 , $x = 1$ až 20 , $y = 1$ až 15 .

S výhodou lubrikace obsahuje 0,1 až 1 % hmot. vazného prostředku na bázi organokřemičitých sloučenin, nebo 0,5 až 5 % hmot. vazného a antistatického prostředku na bázi chromového komplexu kyseliny metakrylové.

Předložený vynález umožňuje vyrábět skleněná vlákna a rovingy pro všechny dříve uvedené technologie zpracování s jedinou lubrikací. Poměr polyvinylacetátu s nasycenou nízkomolekulární polyesterovou pryskyřicí podle vynálezu má velmi příznivý vliv na další zpracovatelnost upravených

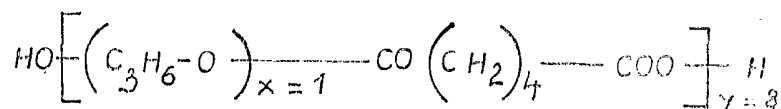
skleněných vláken. Zvolená nasycená nízkomolekulární polyesterová pryskyřice zvyšuje rozpustnost povrchového filmu lubrikace na skleněných vláknech při laminování, čímž je snížena pracnost laminování, eventuálně zkrácena jeho doba. Organokřemičité sloučeniny nebo chromový komplex kyseliny metakrylové zabezpečují dobré spojení povrchu skleněných vláken s používanou laminační pryskyřicí a zajišťují optimální fyzikálně mechanické vlastnosti výsledných sklolaminátových výrobků.

Příkladné provedení lubrikace podle vynálezu je objasněno na dvou následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Složky lubrikace	Chemické složení	% hmot.
hlavní filmotvorná složka	polyvinylacetát ve vodné disperzi s obsahem sušiny 50 % hmot.	5,0
vedlejší filmotvorná složka	polyesterová pryskyřice ve vodné disperzi s obsahem sušiny polypropylenglykolodipátu 50 % hmot.	2,0
vazný a antistatický prostředek	chromový komplex kyseliny metakrylové	1,2
tenzid	nonylphenolpolyglykoléter s obsahem 10 % sušiny ve vodném roztoku	1,0
mazací složka	produkt získaný reakcí dietvléntriaminu s kyselinou olejovou s obsahem 3,13 % hmot. sušiny ve vodném roztoku	2,4
regulátor pH	vodný roztok čpavku (1 % hmot. konc.)	2,7
dispergační složka	deionizovaná voda	85,7

Jako nasycené nízkomolekulární polyesterové pryskyřice bylo použito polypropylenglykoadipátu o vzorci



o střední molekulové hmotnosti M_n 1 500 a velikosti částic do 2 mikrometrů.

Lubrikace se připraví smíšením výše uvedených složek v předepsané koncentraci podle běžně známých postupů. Při přípravě lubrikace je však nutno dokonale promístit obě vodné disperze filmotvorných složek, aby nedocházelo k jejich sedimentaci v konečné lubrikaci. Jako dispergační médium je možno použít běžnou pitnou vodu, nebo lépe vodu deionizovanou bez nežádoucích iontů například železa Fe, vápníku Ca apod., které mohou nepříznivě ovlivnit výsledné vlastnosti lubrikace.

Tato lubrikace je vhodná pro vlákna vyráběná na platinových pecích s počtem 400 až 1 200 výtokových trysek o průměru vláken 10 až 16 mikrometrů. Takto upravená vlákna s lubrikací jsou vhodná pro výrobu rovingu, určeného ke zpracování technologií strojním nanášením, vinutím, eventuálně pro výrobu tkanin.

Příklad 2

Zahrnuje chemické složení v hmotnostní koncentraci uvedené v příkladu 1, pokud se týká hlavní a vedlejší filmotvorné složky, tenzidu a mazací složky. Jako vazný prostředek byl použit v tomto případě 0,2 % hmotn. γ -aminopropyltriethoxysilanu a jako regulátu pH 2 % hmotn. 10% vodného roztoku kyseliny octové. Jako dispergační médium byla použita deionizovaná voda v množství do 100 % hmotn.

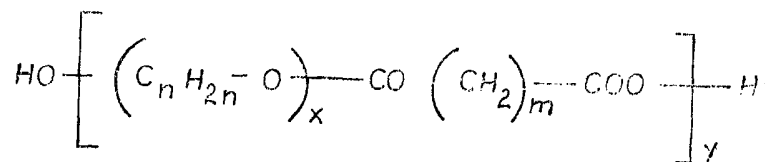
Tato úprava je zvláště výhodná pro některé výrobky, například roving a tkaniny pro vyztužování epoxidových pryskyřic.

Možná je i záměna silanového vazného prostředku za jiný trifunkční, eventuálně monofunkční silan s určením pro vyztuže laminátů se speciálními požadavky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Lubrikace pro úpravu skleněných vláken, obsahující vodnou disperzi filmotvorné složky, mazacích složek, tenzidu, vazného a antistatického prostředku a regulátoru pH, vyznačující se tím, že filmotvornou složkou

je směs polyvinylacetátu s nasycenou nízkomolekulární polyesterovou pryskyřicí v hmotnostním poměru 1 ku 1 až 5 ku 1, přičemž nasycená polyesterová pryskyřice má obecný vzorec



kde $n = 2$ až 10, $m = 1$ až 10, $x = 1$ až 20, $y = 1$ až 15,

střední molekulovou hmotnost M_n 1 000 až 2 000 a velikost částic 0,1 až 5 mikrometrů.

2. Lubrikace k povrchové úpravě skleněných vláken podle bodu 1 vyznačující se tím, že obsahuje 0,1 až 1,0 % hmotn. vaz-

ného prostředku na bázi organokřemičitých sloučenin.

3. Lubrikace k povrchové úpravě skleněných vláken podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 0,5 až 5 % hmotn. vazného a antistatického prostředku na bázi chromového komplexu kyseliny metakrylové.