

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 267 790

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(21) PV 6394-88.P
(22) Prihlášené 28 09 88

(40) Zverejnené 12 07 89
(45) Vydané 02 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 03 C 25/02

(75)
Autor vynálezu

FLOROVIČ STANISLAV ing.,
FORRÓ JURAJ ing., TRNAVA,
EMBER KAROL ing.,
ORAVEC EDUARD ing., ŠAĽA

(54)

Lubrikácia na úpravu sklenených vlákien

(57) Lubrikácia sa skladá z 0,5 až 8 % hmotnosti sušiny kopolymérov na báze vinylacetátu a dialkylmaleinátov alebo fumarátov, 0,05 až 3,5 % hmotnosti väzbových prostriedkov, 0,02 až 1,3 % hmotnosti antistatických činidiel a zvyšku do 100 % hmotnosti vody. Upravené vlákna sú vhodné pre výstuž pláv, hlavne polyesterových živíc.

Vynález sa týka lubrikácie na úpravu sklenených vlákien, vhodných ako výstuž plastov.

Transparentné lamináty na báze sklenených vlákien a nenasýtených polyesterových živíc sú neustále v pozornosti výskumu, hlavne z dôvodu, že na ich kvalitu, t.j. zvýšený prestup svetla, vplýva celý rad faktorov. Bolo zistené, že i pri zhodnosti indexu lomu živice a sklenených vlákien je prakticky nemožné pripraviť transparentný laminát. Z týchto dôvodov je s vývojom transparentných laminátov úzko spätý aj vývoj povrchových úprav sklenených vlákien. Na druhej strane povrchová úprava sklenených vlákien nie len nemá negatívne vyplývať na transparentnosť, ale im musí zároveň udeľovať vlastnosti, ktoré umožňujú ich textilné a technologické spracovanie.

Sklenená vlákna ako výstuž plastov sa používajú najčastejšie vo forme rohoží, tkanín, rovingov a sekaného vlákna. Priemyselne je najpoužívanejší spôsob aplikovať kompozície k povrchovej úprave sklenených vlákien z vodných systémov, hlavne z dôvodu, že použitie organických rozpúšťadiel je obmedzené, či už pre ich toxicitu, horľavosť a v poslednom rade aj z ekonomických príčin.

Vodné lubrikačné kompozície používané pre tento účel sa spravidla skladajú z filmotvorných látok, väzbových prostriedkov a antistatik. Z týchto dôvodov našli široké uplatnenie polymérne disperzie na báze vinylacetátu, pričom emulzná polymerizácia sa uskutočňuje v prítomnosti špecifických emulgátorov či ochranných koloidov /šs.aut.osv.š. 162 472, 189 240, 197 045 a 218 085/, aby sklenené vlákna mohli byť použité k výrobe transparentných laminátov /šs.aut.osv.š. 160 598 a 173 131/. V tomto prípade je potrebné, aby povrchový film vytvorený na sklenených vláknach sa dobre zmáčal a rozpúšťal v laminačnej živici, presnejšie v jej monomérnom rozpúšťadle, ktoré je najčastejšie tvorené styrénom či jeho zmesou s akrylátmi a metakrylátmi. Zlepšenie voči použitiu lubrikácií na báze polyvinylacetátových disperzií je možné doceliť za použitia emulzií polyesterových živíc /šs.aut.osv.š. 176 378, 220 282, 222 882 a 242 337/, no ich použitie stále naráža na celý rad problémov, či už z dôvodov ekonomických, ekologických a zdravotných.

Pri aplikačnom výskume sme zistili, že tieto problémy sa v podstatnej miere odstraňujú pri použití lubrikácie podľa vynálezu na úpravu sklenených vlákien.

Vynález popisuje lubrikáciu na úpravu sklenených vlákien, vhodných ako výstuž plastov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že lubrikácia sa skladá z 0,5 až 8 % hmotnosti sušiny kopolymérnej disperzie zloženej z 65 až 98 % hmotnosti vinylacetátu a 2 až 35 % hmotnosti dialkylmaleinátu a/alebo dialkylfumarátu s 4 až 8 atómami uhlíka v alkylových skupinách, 0,05 až 3,5 % hmotnosti väzbových prostriedkov zo skupiny zlúčenín kremíka, ohrômu, titanu, 0,02 až 1,3 % hmotnosti antistatických činidiel ako chlorid lítny, chlorid amónny a/alebo kationické dusíkaté deriváty a zvyšku do 100 % hmotnosti vody. V prípade potreby, hlavne od technológie výroby a spracovania sklenených vlákien môže lubrikácia obsahovať stopy až 3,5 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, plastifikátorov, mazadiel, zmáčadiel ako organické kyseliny, zásady, estery, polyetylén glykoly a tenzidy. Reguláciu textilných vlastností vlákien je možné uskutočňovať prídavkom 0,2 až 5 % hmotnosti emulzie sušiny polymérov na báze vinylických a/alebo elefinických monomérov ako vinylacetát, styren, kyselina akrylová či metakrylová a ich estery, prípadne tiež prídavkom 0,1 až 5 % hmotnosti epoxidovej a/alebo polyesterovej živice.

Lubrikácia podľa vynálezu je vhodná k úprave sklenených vlákien, používaných ako výstuž plastov, hlavne nenasýtených polyesterových živíc. Vyznačuje sa vysokou skladovacou stabilitou, čo umožňuje pripravovať väčšie množstvá lubrikácie bez negatívneho vplyvu na jej kvalitu. Pri jej používaní sa prakticky neprejavujú problémy s vznikom kontaktných dermatóz, či už pri manipulácii s lubrikáciou alebo za jej použitia upravených sklenených vlákien. Oproti známym upraveným vláknam, hlavne za použitia lubrikácií na báze polyvinylacetátu, sa vlákna podľa vynálezu vyznačujú zlepšenou textilnou spracovateľnosťou a zmáčavosťou v laminačných živiciach pri výrobe sklolaminátov, čo má

kľadný dopad na celý rad aplikačných uplatnení.

Kopolyméry vinylacetátu s dialkylmaleinátmi a/alebo dialkylfumarátmi sú známe. Pripravujú sa emulznou polymerizáciou vinylacetátu a dibutylmaleinátom, dioktylmaleinátom, diizobutylmaleinátom, bis (2-etylhexyl)maleinátom, či obdobnými diesterami kyseliny fumárovej.

Ako väzbových prostriedkov je možné použiť celý rad známych silanov, ako nenasýtené trialkoxysilany, zvlášť 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan, či už vo forme hydrolyzáto, alebo emulzií, adukty aminosilánov s epoxidovými živícami, metakrylchrómchlorid, titanáty ako izopropylidimetakryltitanát apod.

Zlepšenie antistatických vlastností sa dosahuje prídavkom hydrokopických látok, hlavne anorganických solí, a/alebo kationickými dusíkatými derivátmi ako laurylamidoethylpyridinium ohlorid, sulfáty oxyetylovaných alkylamínov, masných kyselín apod., ktoré spravidla plnia aj úlohu zmáčadla či mazadla nakoľko znižujú povrchové napätie lubrikačnej kompozície.

V prípade potreby môže lubrikácia obsahovať regulátor pH ako kyselina octová, mravčia, ohlorovodíková, ktoré sa najčastejšie používajú pri príprave hydrolyzáto silanov, či zásady, hlavne ôpavok, ktorý sa používa k hydrolyze metakrylohrómchloridu. Pri použití väzbových prostriedkov vo forme emulzií je ich možné stabilizovať známymi postupmi za použitia tenzidov, ochranných koloidov a stabilizátorov. Ako plastifikátor kopolyméro, je možné použiť celý rad známych zlúčenín. Sú to hlavne monoméne estery kyseliny ftalovej, adipovej, polyesteru, polyesterpolyoly, polyéterpolyoly či ich kombinácie. Funkciu mazadla sklenených vlákien majú látky schopné znižovať napätie pri textilnom a technologickom spracovaní vlákien či výrobkov na ich báze. Medzi najobľúbenejšie patria rôzne aminoamidy a imidazolíny na báze masných kyselín a alifatických polyamínov. Zmáčadlá, t.j. látky amfipatického oharakteru znižujú povrchové napätie lubrikácie, čím sa zlepšuje proces povliakania sklenených vlákien. Najčastejšie sa používajú rôzne deriváty etylénoxidu a/alebo propylénoxidu. Textilné vlastnosti, predovšetkým tuhosť prameňov a prameňov vlákien, je možné spolu s povrchovými vlastnosťami vlákien regulovať kombináciou s polymérnymi disperziami, hlavne polyvinylacetátom, kopolymérom vinylacetát-akrylát a styren-akrylát. Prídavky epoxidovaných a polyesterových živíc sú predovšetkým vhodné pri formulácii lubrikácií technologiou striekania. Vyšší obsah epoxidovaných živíc je potrebný v prípade lubrikácií určených k výrobe sklenených vlákien používaných hlavne pre textilné spracovanie na tkaniny.

Všetky uvedené možnosti regulácie vlastností lubrikácie sú odborníkom známe a hlavne závisle od podmienok technológie výroby a spracovania sklenených vlákien.

Pri aplikačných skúškach rôznych kopolyméro, vinylacetát-maleinát sme zistili, že s množstvom obsahu maleinátu významne stúpa, zvyšuje sa zmáčavosť a rozpustnosť kopolymérnou lubrikáciou upravených sklenených vlákien v laminačných živiciach, a to aj v prípade, keď pri emulznej kopolymerizácii bol použitý ako ochranný koloid polyvinylalkohol. V tabuľke 1 sú uvedené vlastnosti kopolymérnych disperzií vinylacetát-dibutylmaleinát s rôznym obsahom komonoméru. Tvrdosť filmov bola hodnotená podľa metódy ČSN 67 3075 a rozpustnosť vážkovou metódou na základe rýchlosti rozpúšťania filmu kopolyméru v styrene, ktorý je najčastejšie používaný ako monoméne reaktívne riedidlo nenasýtených polyesterových živíc.

Tabuľka 1

dibutylmaleinát (% hmot.)	vinylacetát (% hmot.)	tvrdosť (č. tužky)	rozpustnosť v styrene (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
5	95	8	8,6
10	90	7	10,5
15	85	6	15,4
30	70	4	19,1

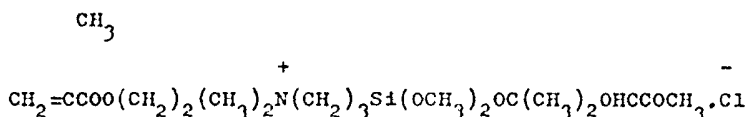
Keďže je známe, že polyvinylalkohol je separátor polyesterových živíc, je výhodné pri syntéze kopolymérov podľa vynálezu používať buď tenzidy, s výhodou neiónové, napr. deriváty celulózy, hlavne hydroxyetylcelulózu. Týmto spôsobom sa rozpustnosť kopolymérov v styréne zvyšuje na hodnotu 20 až 35 mg.cm⁻².h⁻¹ v závislosti od obsahu dialkylmaleinátu.

Sklenená vlákna upravené lubrikáciami podľa vynálezu sú zvlášť vhodné ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc, či už vo forme rohoží, sekaných a nekonečných prameňov a pramencov. Môžu nájsť aj uplatnenie ako výstuž termoplastov, ktoré sa čoraz viac používajú ako konštrukčný materiál.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Do nádoby opatrenej miešadlom sa pridalo 2 l vody a 10 g kationického silanu (sušina 50 % hmotnosti) vzorca



V osobitnej nádobe sa zmiešalo 5 g dibutylftalátu, 10 g 3-metakryloxypropylmetoxysilanu, 3,5 g blokového etylénoxid-propylénoxidového kopolyméru o priemernej molekulovej hmotnosti 3 000 s obsahom viazaného etylénoxidu 40 % hmotnosti, 1,5 g nonylfenolu oxyetylovaného 9 móľmi etylénoxidu, po homogenizácii sa kompozícia emulgovala vodou za použitia mixéra a vzniknutá emulzia sa pridala k roztoku kationického silanu. V teplej vode sa rozpustilo 5 g laurylamidoetylpyridínium chloridu, 20 g chloridu lítneho a pridalo sa za miešania ku kompozícii. Po pridaní 300 g kopolymérnej disperzie (sušina 52 % hmotnosti) zloženej z 93 % hmotnosti vinylacetátu a 7 % hmotnosti dibutylmaleinátu, stabilizovanej tenzidmi, sa lubrikácia doplnila vodou na objem 10 l. Pripravená lubrikácia má pH=6,9 a povrchové napätie 32 mN.m⁻¹ pri 20 °C. Rozdeľovanie ani sedimentácia lubrikácie nebola pozorovaná ani po 2 dňoch stánia. Rovnakým spôsobom bola pripravená lubrikácia, ktorá namiesto kopolyméru vinylacetát-dibutylmaleinát obsahovala rovnaké množstvo homopolyméru polyvinylacetátu. Lubrikáciou upravené sklenené vlákna sa vysušili pri 120 °C po dobu 6 h. Meranie zrnitosti takto upravených vlákien bolo uskutočňované v nenasýtenej polyesterovej živici podľa DIN 53 396 a dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

	Transparencia (% T/s)			
podľa vynálezu	60/15	70/30	74/60	78/120
polyvinylacetát	55/15	65/30	70/60	76/120

Príklad 2

K 2 l vody sa za miešania pridalo 20 g 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilanu, 1 kg kopolymérnej disperzie vinylacetát-dibutylmaleinát (sušina 59 % hmotnosti) s rôznym obsahom komonoméru, 40 g dimetylsulfátom kvartenizovaného oktadecylamínu oxyetylovaného 20 móľmi etylénoxidu a kompozícia sa doplnila vodou na objem 10 l. Sklenené vlákna o priemernej hrúbke 15 μm s 200 vláknami v prameni sa po upravení príslušnou lubrikáciou vysušili pri 120 °C po dobu 6 h. Vlastnosti upravených sklenených vlákien sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

dibutylmaleinát (% hmot.)	vinylacetát (% hmot.)	lubrikačný nános (% hmot.)	tuhosť (cm)
5	95	0,93	14,5
10	90	0,96	13,0
15	85	0,94	13,0
30	70	0,98	11,0

Príklad 3

K 2 l vody sa za miešania pridalo 20 g kyseliny octovej, 5 g aduktu epoxidovej živice na váze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 380 g s 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilanom v molárnom pomere 1 : 3,7 a 15 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Po 0,5 h miešania sa pridalo 30 g dimetylsulfátom kvartenizovaného oktadecylamínu oxyetylovaného 20 mólmi etylénoxidu, 500 g kopolyméru (sušina 52 % hmotnosti) na báze 93 % hmotnosti vinylacetátu, 7 % dibutylmaleinátu a lubrikácia sa doplnila na objem 10 l. Rozdeľovanie ani sedimentácia lubrikácie nebolo pozorované ani po 2 dňoch stánia, penivosť lubrikácie metódou Ross-Mitlesa v čase 0 je 30 mm, povrchové napätie 41 mN.m^{-1} pri 20 °C a pH je 3,5. V prípade potreby je možné penivosť eliminovať prídavkom odpeňovačov, zvlášť na báze silikónových či olejových roztokov a emulzií v množstve 0,001 až 0,5 % hmotnosti. Lubrikáciou upravené sklenené vlákna o priemernej hrúbke $11 \text{ }\mu\text{m}$ obsahujú 0,50 % hmotnosti povlaku, majú tuhosť po spracovaní do rofingových cievok 10,0 cm a povrchový potenciál podľa šs.aut.osv.š. 215 536 350 V.

Príklad 4

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 3, s tým rozdielom, že sa použije kopolymér na báze 84 % hmotnosti vinylacetátu, 16 % hmotnosti bis(2-etylhexyl)maleinátu modifikovaný 10 % hmotnosti dibutylftalátu v množstve 800 g. Pripravená lubrikácia má pH 4,2 a povrchové napätie pri 20 °C 39 mN.m^{-1} . Lubrikáciou upravené sklenené vlákna o priemernej hrúbke $15 \text{ }\mu\text{m}$ obsahujú 0,88 % hmotnosti povlaku, majú tuhosť 13,5 cm a povrchový potenciál 410 V. V prípade potreby je možné znížiť povrchový potenciál prídavkom 0,3 % hmotnosti chloridu lítneho na 40 V.

Príklad 5

K 2 l vody s obsahom 5 g kyseliny octovej sa za miešania pridá 30 g 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilenu, 20 g emulzie epoxidovej živice na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 380, 50 g emulzie (sušina 12,5 % hmotnosti) aminoamidu kyseliny olejovej s dietyléntriámínom solubilizovaný kyselinou octovou, 20 g chloridu lítneho, 600 g kopolyméru na báze 90 % hmotnosti vinylacetátu, 10 % hmotnosti dibutylmaleinátu (sušina 52 % hmotnosti) a doplní sa vodou na objem 10 l. Pripravená lubrikácia má pH 5,1 a povrchové napätie 40 mN.m^{-1} pri 20 °C. Upravené sklenené vlákna o priemernej hrúbke $13 \text{ }\mu\text{m}$ obsahujú 0,71 % hmotnosti povlaku, majú tuhosť 11,5 cm a povrchový potenciál 60 V.

Príklad 6

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 5, s tým rozdielom, že sa použije 300 g uvedeného kopolyméru a 300 g polyvinylacetátovej disperzie (sušina 52 % hmotnosti). Týmto spôsobom je možné pripraviť upravené sklenené vlákna so zvýšenou tuhosťou o hodnote

13,5 cm.

Príklad 7

K 2 l vody sa za miešania pridá 100 g komplexu metakrylohróm chloridu a 20 g 1 % roztoku špavku. K hydrolyzátu sa pridá 10 g emulzie aminoamidu a roztok pripravený hydrolyzou 30 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu v prítomnosti 5 g kyseliny octovej a 2 g oxyetylovaného nonylfenolu 9 mólmí etylénoxidu. Nakoniec sa pridá 700 g polyesterovej emulzie (sušina 40 % hmotnosti) a 500 g kopolyméru vinylacetát-dibutylmaleinát ako v príklade 1. Úpravené sklenené vlákna s 1,1 % hmotnosti povlaku sú vhodné k výrobe sklolaminátov technológiou striekania.

Príklad 8

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 7, s tým rozdielom, že namiesto komplexu metakrylohróm chloridu sa použije ekvivalentne množstvo titanacetanylacetonátu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Lubrikácia na úpravu sklenených vlákien, vhodných ako výstuž plastov, vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 0,5^u až 8 % hmotnosti sušiny kopolymérnej disperzie zloženej z 65 až 98 % hmotnosti vinylacetátu a 2 až 35 % hmotnosti dialkylmaleinátu a/alebo dialkylfumarátu s 4 až 8 atómami uhlíka v alkylových skupinách, 0,05 až 3,5 % hmotnosti väzbových prostriedkov zo skupiny hydrolyzovateľných a/alebo emulgovateľných zlúčenín kremíka, ohrómu, titanu, 0,02 až 1,3 % hmotnosti antistatických činidiel ako chlorid lítny, chlorid amónny a/alebo kationické dusíkaté deriváty a zvyšku do 100 % hmotnosti vody.
2. Lubrikácia na úpravu sklenených vlákien podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje stopy až 3,5 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, plastifikátorov, mazadiel, zmäčadiel ako organické kyseliny, zásady, estery, polyetylén-glykoly a tenzidy.
3. Lubrikácia na úpravu sklenených vlákien podľa bodu 1 a 2, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,2 až 5 % hmotnosti emulzie sušiny polymérov na báze vinylických a/alebo elefinických monomérov ako vinylacetát, styrén, etylén, kyselina akrylová či metakrylová a ich estery.
4. Lubrikácia na úpravu sklenených vlákien podľa bodu 1 až 3, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,1 až 5 % hmotnosti epoxidovej a/alebo polyesterovej živice.