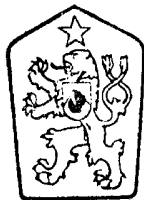


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

252014
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 03 C 17/32

(22) Prihlášené 18 05 84
(21) [PV 3709-84]

(40) Zverejnené 18 12 86

(45) Vydané 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

MARTIŠOVIČ JOZEF ing., MIŠKOLCI ANTON prom. chem.,
MATULA JOZEF, FLOROVIČ STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ ing.,
TRNAVA, MARTINOVIČ BOHUMÍR, KÁTLOVCE

(54) Sklenené vlákna s polymérnym povlakom

1

2

Popisujú sa sklenené vlákna trvale povlečené 0,4 až 40 % hmotnosti povlaku na báze zmesi 50 až 98 % hmotnosti aduktov epoxidov a amínov, ktoré sú plastifikované s 2 až 50 % hmotnosti zmäkčovadiel na báze polyetylénglykolov o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 4 000. Takto povlečené vlákna môžu byť podľa potreby obalené 5 až 95 % hmotnosti termoplastickej kompozície na báze polymérov vinylových a/alebo olefinických monomérov, napr. polyvinylchlorid.

Vynález sa týka sklenených vlákien s polymérnym povlakom.

Sklenené vlákna, či už vo forme rôznych prameňov, prameňov, tkanín, rohoží, plstí či sieťovín našli široké uplatnenie a neustále sa rozširujúce aplikačné využitie. Povlečením sklenených vlákien rôznymi polymermi je možné spájať v sebe vlastnosti polyméru a skla, čo umožňuje využívať polyméry a vlákna aj v oblastiach, kde samotné nenašli uplatnenie. Týmto spôsobom je umožnené používať sklenené vlákna ako rôzne dekoračné tkaniny, lepiace prípravky, sieťoviny, izolácie a pod.

Známe sú sklenené vlákna s rôznymi polymérnymi povlakmi. Československé autorské osvedčenie č. 214 950 popisuje vláknité materiály povlačené filmom epoxidového kaučuku, pripraveného vulkanizáciou epoxidových elastomérov za použitia rôznych polyamínov. Sklenené vlákna s týmto povlakom majú celý rad dobrých vlastností, ale ich zosietená štruktúra neumožňuje dobré zakotvenie ďalších povlakov, ktorými sa vlákna pre rôzne aplikácie upravujú a ich málo reaktívny charakter po vulkanizácii znižuje ich interakciu s polymermi pri výrobe sklolaminátov. Tieto vlastnosti nemajú sklenené vlákna s termoplastickým polymérnym povlakom, avšak ich nevýhoda je slabá adhézia k anionickému povrchu sklenených vlákien.

Zistili sme, že tieto problémy sa v podstatnej miere odstránia prípravou sklenených vlákien s polymérnym termoplastickým povlakom podľa vynálezu.

Vynález popisuje sklenené vlákno s polymérnym povlakom a podstata vynálezu spočíva v tom, že obsahuje 0,4 až 40 % hmotnosti na hmotnosť sklenených vlákien po vlak zložený z 50 až 98 % hmotnosti aduktov na báze sekundárnych dialkanolamínov s 4 až 6 atómami uhlíka s epoxidovými živcami na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 300 až 1 200 a alifatických polyamínov obsahujúcich v molekule 3 až 5 amínových skupín o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 200 v molárnom pomere 0,8 až 1,2 : 1 : 0,2 až 1,2 a/alebo ich amóniových solí s alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 1 až 3 atómami uhlíka a 2 až 50 % hmotnosti zmäkčovadiel na báze polyetylénglykolov o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 4 000.

Bolo zistené, že pri výrobe laminátov z epoxidových živíc a tkanín pripravených zo sklenených vlákien s povlakom podľa vynálezu mechanické vlastnosti prevyšujú hodnoty dosiahnuté pri použití finišových sklenených vlákien s väzbovými prostriedkami. Z týchto dôvodov nie je nutná ich prítomnosť. Na strane druhej, v prípade potreby zlepšenia elektrických vlastností pre náročné aplikácie plátovaných materiálov je ich možné dosiahnuť prídavkom už stopových

množstiev známych silanových väzbových prostriedkov.

Povlak na sklenených vláknach sa môže vytvárať rôznymi technológiami. Zvyčajne je to úprava taveninou, roztokom vo vode alebo v organickom rozpúšťadle. Podľa použitej technológie môže povlak obsahovať stopy až 48 % hmotnosti látok regulujúcich reologické, adhézne a povrchové vlastnosti polymérneho filmu. V prípade ďalšieho nanášania povlakov z taveniny sú to hlavne prísady zabráňujúce vzájomnému zlepovaniu vlákien napr. stearáty. Pri použití organických rozpúšťadiel ako alifatické alkoholy sú to látky zlepšujúce klznú vlastnosť, odparivosť a pod. Voda ako nosné médium je najvýhodnejšia či už z ekonomických dôvodov v neposlednom rade aj z ekologických a hygienických dôvodov. V tomto prípade je tiež možné meniť klznú vlastnosť rôznymi mastiacimi prípravkami a povrchové napätie za použitia rôznych tenzidov.

Adukty použité podľa vynálezu sú známe a možno ich celý rad pripraviť postupom podľa čs. aut. osv. č. 211 163. Adíciou sekundárnych dialkanolamínov ako dietanolamín, diizopropanolamín s epoxidovými živcami na báze dianu sa pripraví príslušný monoepoxid, ktorý sa podrobí reakcii s alifatickými polyamínmi ako dietyléntriamín, dipropyléntriamín, tetraetylénpentamín.

Aplikačné vlastnosti týchto aduktov je možné v širokom rozsahu meniť nielen zmenou epoxidu či polyamínu, ale aj ich vzájomným zmiešaním. Neutralizáciou napr. kyselinou octovou je ich možné solubilizovať pri použití vody ako nosného média.

Z dôvodu, že všetky použité adukty sú tuhé hmoty, je ich potrebné plastifikovať polyetylénglykolmi na požadovaný stupeň elasticity. Týmto spôsobom vláknám zároveň udelia aj príjemný textilný charakter.

Sklenené vlákna s povlakom aduktov je možné následne upravovať rôznymi komerčne dostupnými termoplastickými kompozíciami na báze polymérov vinylických a/alebo olefinických monomérov. Základná vrstva aduktu na povrchu má v tom prípade funkciu primera, t. j. zlepšenie spojenia termoplastu so skleneným vláknom. Úprava sa zvyčajne uskutočňuje v tavenine. Pri použití polyvinylchloridových kompozícií sa vlákna spracovávajú hlavne vo forme sieťovín. Povlak kopolyméru vinylacetát-etylén alebo vinylacetát-vinylchlorid je vhodný pre použitie vlákien ako lepiace stužky, hlavne pri výrobe rôznych druhov nábytku. Sklenené vlákna povlečené butadién-styrenovým kopolymérom sú vhodné ako výstuž gumy hlavne pri výrobe pneumatík. Koncentrácia a technológia sa v tomto prípade volí tak, že vlákna obsahujú na povrchu 5 až 95 % hmotnosti týchto termoplastických kompozícií.

Vynález je ďalej objasnený formou prí-

kladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Sklenené vlákna vo forme tkaniny pre výstuž fenolplastov

Adukt A

Na báze epoxidovej živice o priemernej molekulovej hmotnosti 1200, dipropyléntri-aminu a dietanolamínu v molárnom pome- re 1 : 0,2 : 1,2. Roztok živice s etylénglykol- monoetyléterom s obsahom sušiny 50 % má viskozitu pri 20 °C 2305 mPa . s. Koronizo- vaná tkanina na báze sklenených vlákien sa upravila namočením do kompozície zlože- nej z 100 hmot. dielov roztoku aduktu A a 40 hmot. dielov polyetylénglykolu o prie- mernej molekulovej hmotnosti 600. Po od- stránení nadbytku zmesi sa vysušila pri tep- lote 130 °C. Takto upravená tkanina obsa- huje 34 % hmotnosti povlaku, je tvrdá, pružná a ľahko strihateľná na požadovaný tvar.

Príklad 2

Sklenené vlákno vo forme prameňa na le- penie

Adukt B

Na báze epoxidovej živice o priemernej molekulovej hmotnosti 650, tetraetylénpen- tamínu a dietanolamínu v molárnom pome- re 1 : 0,3 : 0,8. Adukt sa zneutralizoval 107 hmotnostnými dielmi kyseliny octovej a roz- pustil sa v etylalkohole na 50 %-ný roztok o viskozite pri 20 °C 1.192 mPa . s.

Sklenené vlákna o priemere 10 μ m sa pred spojením do prameňa so 400 fibrilkami u- pravili kompozíciou:

Adukt B (50 %)	8,00 %
Polyetylénglykol 4000	0,50 %
Laurylamidoetylpyridínium chlorid	0,10 %
Voda	91,40 %

Vlákna po vysušení pri teplote 120 °C po dobu 4 hodín obsahovali 0,45 % hmotnosti povlaku. Takto upravené vlákna povlečené 80 % hmotnosti termoplastickej taveniny na báze etylén-vinylacetátového kopolyméru sú vhodné ako lepiace stužky na spájania rôz- nych materiálov technológiou spájania za použitia tavných lepidiel.

Príklad 3

Sklenené vlákna vo forme zosúkaného hod- vábu

Adukt C

Na báze epoxidovej živice o priemernej

molekulovej hmotnosti 370, dietyléntri-aminu a diizopropanolamínu v molárnom pome- re 1 : 1 : 1. Adukt rozpustený v dioxane na 50 % roztok má viskozitu pri 20 °C 640 mPa . s.

Adukt D

Na báze epoxidovej živice o priemernej molekulovej hmotnosti 380, dietyléntri-aminu a dietanolamínu v molárnom pome- re 1 : 0,5 : 1. Adukt vo forme 50 % roztoku v etylalkohole má viskozitu pri 20 °C 510 mPa . s.

Adukt E

Suroviny ako pri adukte D v molárnom pome- re 1 : 0,3 : 1. Adukt vo forme 50 % roz- toku v etylalkohole má pri 20 °C viskozitu 740 mPa . s.

Sklenené vlákna o priemere 6 μ 34 tex sa upravujú priamo po výstupe z platino- vej piecky kompozíciou.

Adukt D	3,00 %
Adukt E	7,00 %
Polyetylénglykol 1000	1,10 %
Mastiaci prostriedok (70 %)	1,00 %
Kyselina octová	0,70 %
Tenzid	2,20 %
Voda	85,00 %

Postup prípravy spočíva v tom, že oba a- dukty sa zhomogenizujú, zmiešajú s kyseli- nou octovou a pridajú do vody. Ostatné zlož- ky sa pridajú do vody a za miešania pridajú k roztoku aduktov a kompozícia sa do- plní vodou na požadované množstvo. Skle- nené vlákno po 48-hodinovom státi sa sprac- ovalo na zosúkacích strojoch, pričom im bol udelený ochranný zákrut v počte 40 a/ /alebo 60 zákrutov. Týmto spôsobom upra- vený hodváb má na svojom povrchu cca 0,8—1,0 % hmotnosti povlaku a pevnosť v ťahu 25,4 cN. V prípade použitia 12 % hmot- nosti aduktu C sa dosiahnu zhodné vlast- nosti.

Príklad 4

Sklenené vlákno vo forme tkaniny pre vý- stuž epoxidových živíc

Hodváb pripravený podľa príkladu 3 sa upravil na linke vodným roztokom amónio-vej soli kyseliny octovej aduktu E o obsa- hu 2 % hmotnosti aduktu a 0,4 % hmot- nosti dietylénglykolu. Z takto pripravené- ho osnovného materiálu, ktorý obsahuje 2,2 perc. hmotnosti povlaku je možné vyrábať tkaniny vhodné k výrobe plátovaných ma- teriálov pre elektropriemysel.

Príklad 5

Sklenené vlákno vo forme zosúkaného hod- vábu

Sklenené vlákno o priemere $9\ \mu$ sa upravilo po výstupe z platinovej plecky kompozíciou podľa príkladu 3. Po 48-hodinovom státi sa spracovalo na zosúkacích strojoch, pričom mu bol udelený zákrut najprv pravý v počte 150 a potom bol zosúkaný na spoločný — ľavý zákrut 2 S 150. Takto pripravený sklenený hodváb je možné použiť na ovíjanie vodičov a výrobu bužírok.

Príklad 6

Sklenené vlákno vo forme skloplastickej sieťoviny

Sklenený hodváb podľa príkladu 3 sa povlečie za použitia extrúdera cca 70 % termoplastickej taveniny na báze polyvinylchloridu. Takto upravené vlákno sa tká a fixuje bežným spôsobom. Pripravená sieťovina je vhodná pre celý rad aplikácií ako náhrada klasických kovových či textilných sieťovín, pričom použitím rôznych pigmentovateľných zmesí je možné ich vyrábať v rôznych farebných odtieňoch.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Sklenené vlákna s polymérnym povlakom, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,4 až 40 % hmotnosti vztiahnuté na hmotnosť sklenených vlákien povlak, zložený z 50 až 98 % hmotnosti aduktov na báze sekundárnych dialkanolamínov s 4 až 6 atómami uhlíka s epoxidovými živícami na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 340 až 1 200 a alifatických polyamínov obsahujúcich v molekule 3 až 5 amínových skupín o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 200 v molárnom pomere 0,8 až 1,2 : 1 : 0,2 až 1,2 a/alebo ich amóniových solí s alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 1 až 3 atómami uhlíka s 2 až 50 % hmotnosti zmäkčovadiel na báze polyetylén glykolov o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 4 000.

2. Sklenené vlákna podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že povlak obsahuje stopy až 48 % hmotnosti látok regulujúcich reologické vlastnosti ako vo vode rozpustné organické riedidlá, adhézne ako silanové väzbové prostriedky a povrchové vlastnosti polymérneho povlaku ako tenzidy, mazadlá a regulátory pH napr. etylalkohol, amínokyltrialkoxysilany, oxyetylované mastné kyseliny a alkoholy, estery, vo vode rozpustné kyseliny ako octová.

3. Sklenené vlákna podľa bodov 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že obsahujú na povrchu 5 až 95 % hmotnosti vztiahnuté na hmotnosť vlákien termoplastickej kompozície na báze polymérov vinylických a/alebo olefinických monomérov ako polyvinylchlorid a kopolymér etylén-vinylacetát.