

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

## 267 099

(21) PV 6068-88.C  
(22) Prihlášené 12 09 88

(40) Zverejnené 11 04 89  
(45) Vydané 14 12 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 C 25/02

(75)

Autor vynálezu

FLOROVIČ STANISLAV ing., FORRÓ JURAJ ing., MATULA JOZEF,  
BEDNÁŘ ALOIS, TRNAVA

(54)

Hydrofilyzované sklenené vlákna

(57) vlákna obsahujú 0,05 až 1 % hmotnosti sklenených vlákien povlaku zloženého zo sušiny vodnej kompozície obsahujúcej 0,01 až 1 % amínoamidov alebo imidazolínov na báze mastných kyselín a polyamínov a 0,5 až 5 % kopolymérov na báze etylénoxidu s propylén-oxidom. Textilné vlastnosti je možné regulovať prídavkom filmotvorných látok a stabilitu prídavkom regulátorov pH. Na povrchu vlákien môže byť 0,2 až 15 % hmotnosti vody.

CS 267099 B1

Vynález sa týka hydrofilyzovaných sklenených vlákien, zvlášť vhodných k príprave suspenzií.

Sklenené vlákna našli široké a neustále sa rozširujúce použitie v rôznych odvetviach priemyslu a stavebníctva, či už vo forme nekonečných pramencov, tkanín, rohoží a sekaných vlákien. Celá paleta týchto aplikácií je umožnená predovšetkým vhodnou povrchovou úpravou vlákien, ktorá umožňuje nielen vlákna textilne spracovať, ale zároveň im udeľuje vlastnosti podľa charakteru aplikačného použitia.

Medzi kompozitnými materiálmi s silikátovou maticou a vláknitou výstužou zaujímal výsadné postavenie azbest. Po zistení vplyvu azbestu na pľúcnu rakovinu a mezoteliom pohrudnice (Navrátil M.: Azbestáza plic a její komplikace Praha, Avicenum 1982) boli a sú hľadané rôzne vláknité materiály, či už organického alebo anorganického charakteru, vhodné ako jeho náhrada v rôznych aplikáciách. Medzi najrozšírenejšie aplikácie azbestu, pre ktoré sa hľadajú jeho náhrady, sú predovšetkým cementové rúry, podlahoviny, trecie materiály, papier, strešná krytina a cementové dosky, tesnenia a ucpávky, plasty a izolácie. Syntetické vlákna sa nepoužívajú na základe nízkeho E-modulu pre vystužovanie betonových stavebných prvkov, ale len na menej náročné aplikácie, či už pri formulácii omietkových hmôt, tmelov a obkladov.

Z vláknitých materiálov anorganického charakteru sa najväčšia pozornosť venuje použitiu špeciálnych sklenených vlákien (Majundar A. J., Ryder J. F.: Glass Fibre Reinforcement of Cement Products; Glass Technology 1968, s. 78 až 84) s obsahom oxidu zirkoničitého, ako zložky zvyšujúcej odolnosť vlákien voči alkáliam (čs. pat. č. 180 569, brit. pat. č. 1 243 973, 1 290 528 a 2 071 081).

Celý rad aplikácií sklenených vlákien je spojený s použitím vody ako nosného média, či už pri výrobe samotnej suspenzie sklenených vlákien, z ktorej sa môžu vyrábať rôzne plošné útvary jej odvodnením alebo rôzne kompozície na báze cementu, sadry, latexov, t. j. látok riediteľných či zlučiteľných s vodou. Aby sa získala suspenzia či kompozícia na jej báze s rovnomerne rozptýlenými sklenenými vláknami v celom objeme, používajú sa k úprave vlákien špeciálne prípravky, ktoré umožňujú, že prameň vlákien sa pri miešaní vo vode rozpadne na elementárne monovlákná. Aby pri ďalšom miešaní a homogenizácii nedochádzalo k vytváraniu zhukov vlákien, flokulácii, je potrebný prídavok čo už k úprave vlákien alebo do hmoty suspenzie látok, znižujúcich flokuláciu na minimum. Pri riešení tohto problému bolo zistené, že hydrofilná úprava vlákien umožňuje pripraviť rozplaviteľné pramene sklenených vlákien. Pre zaistenie hydrofilnosti sú sklenené vlákna upravované substituovanými trialkoxysilami, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú karboxylové skupiny vo forme solí a amidov (jap. pat. č. 58 176 144, 58 095 629, 58 095 630, 58 095 631), polyamínmi na báze reakčných produktov epichlórhydrínu s sekundárnymi amínmi (jap. pat. č. 58 176 145), polymérmi s kvartérnymi amínoskupinami na báze derivátov kyseliny akrylovej a/alebo metakrylovej (jap. pat. č. 58 176 146) a oxyetylovanými amínosilanmi (jap. pat. č. 58 095 628).

Cieľom uvedených prác je pripraviť hydrofilné vlákna tak, aby boli vhodné k príprave suspenzií tak, že po pridaní vlákien do vody dôjde k ich dokonalému rozptýleniu v celom objeme vody či kompozície. Riešenia využívajúce organokremičité deriváty sú nevýhodne predovšetkým z ekonomických dôvodov, nakoľko či už modifikácia amínosilanov etylénoxidom alebo karboxylovými zlúčeninami vyžaduje špeciálne aparatúry, aby sa zabránilo ich polykondenzácii na siloxany, a v neposlednom rade aj z dôvodu malej dostupnosti východných zlúčenín. Použitie samotných polyamínov a kvarterných zlúčenín nevedie k dosiahnutiu požadovaného stupňa hydrofilného charakteru v dôsledku orientácie kationických zlúčenín na anionickom povrchu skleneného vlákna hydrofilnou časťou smerom od povrchu vlákien.

Uvedené nevýhody sú v podstatnej miere odstránené pri použití riešenia podľa vynálezu.

Vynález popisuje hydrofilyzované sklenené vlákna, zvlášť vhodné k príprave suspenzií.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sú zložené zo sklenených vlákien, ktoré obsahujú 0,05 až 1 % hmotnosti sklenených vlákien povlaku, zloženého zo sušiny vodnej kompozície obsahujúcej 0,01 až 1 % hmotnosti amínoamidov a/alebo imidazolov na báze mastných kyselín s 8 až 22 atómami uhlíka a alifatických polyamínov obecného vzorca



kde R je alkylén s 2 alebo 3 atómami uhlíka, n je celé číslo 1, 2 alebo 3, v molárnom pomere 0,8 až 2,2:1, a/alebo ich hydrofilných amóniových solí a 0,5 až 5 % hmotnosti blokových etylénoxid-propylénoxidových kopolymérov o priemernej molekulovej hmotnosti 1 000 až 6 000 s obsahom viazaného etylénoxidu 20 až 80 % hmotnosti. Textilné vlastnosti sklenených vlákien je možné v prípade potreby, predovšetkým od technológie výroby a spracovania vlákien, regulovať prídavkom 0,1 až 2 % hmotnosti filmotvorných látok ako deriváty celulózy, škrob, polyvinylalkohol, polyméry na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov a proteínov. Z dôvodu, že sklenené vlákna upravené podľa vynálezu sú používané do vodných kompozícií, nie je potrebné ich sušiť, t. j. môžu obsahovať aj vodu, spravidla v množstve 0,2 až 15 % hmotnosti sklenených vlákien vody. V prípade potreby zvýšenia stability kationickej kompozície je ju možné regulovať prídavkom stopových množstiev až 1 % hmotnosti regulátorov pH, hlavne minerálnych a organických vo vode rozpustných kyselín a ich solí.

Hydrofilyzované sklenené vlákna podľa vynálezu vyznačujú sa vysokou skladovacou stabilitou, t. j. rozplaviteľnosť a kvalita vodnej suspenzie je prakticky nezávislá od obsahu viazanej vody. Suroviny použité k výrobe sú či už bežne dostupné alebo pripraviteľné z dostupných surovín. Pre bežné použitie, či už k výrobe plošných útvarov, vodných tmelov, omietok je možné použiť vlákna na báze E-skla. V prípade potreby zvýšenej odolnosti vlákien voči alkáliam na báze cementu je potrebné použiť vlákna s obsahom oxidu zirkoničitého. Vodné suspenzie na báze vlákien podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou stabilitou a minimálnou penivosťou, čo kladne ovplyvňuje celý rad aplikácií týchto vodných suspenzií.

Známe sú rôzne amínoamidy, ktorých príprava a modifikácia sa uskutočňuje rôznymi zlúčeninami so zreteľom ich aplikačného použitia. Základne amínoamidy sa pripravujú najčastejšie kondenzáciou mastných kyselín s alifatickými polyamínmi (čs. aut. osv. č. 169 045, 169 047, 170 697 a 170 698). Mastné kyseliny sa používajú buď jednotlivo, ale častejšie v zmesiach ako mastné kyseliny izolované z rôznych olejov a tukov. Z alifatických polyamínov sa najčastejšie používa dietyléntriámín, dipropyléntriámín, trietyléntetramín a tetraetylén-pentamín. Taktiež polyamíny sa používajú nielen v čistej forme, ale aj vo forme technických produktov amínolýzy chlórovaných uhlovodíkov. Ďalším odštiepením vody z už popísaných amínoamidov prebehne acylácia a kruh sa uzavrie za vzniku príslušných imidazolínov. Neutralizáciou za použitia vo vode rozpustných minerálnych či organických kyselín ako kyselina octová vzniknú hydrofilné amóniové soli, v prípade imidazolínov tiež nazývané imidazolínové.

Blokové etylénoxid-propylénoxidové kopolyméry sú známe a bežne komerčne dostupné (Blažej A. a kol.: Tenzidy, Alfa, Bratislava 1977). Pri kombinácii týchto kopolymérov s amínoamidmi a/alebo imidazolínmi bol zistený vzájomný synergický účinok na rozplaviteľnosť a dispergáciu prameňov sklenených vlákien vo vode.

Hydrofilyzované vlákna pred prípravou vodných suspenzií sa sekajú na požadovanú dĺžku, najčastejšie 3 až 30 mm. Podľa konštrukčného zariadenia ťažných stanovišť je možné sekané sklenené vlákna vyrábať buď jednostupňovou, alebo dvojstupňovou technológiou. V prípade dvojstupňovej výroby sa prameň vlákien navinutý na cievky, tzv. kokóny, po uložení na cievočnicu odvíja a prechodom cez sekačku seká na požadovanú dĺžku. V tomto prípade je výhodné tvar kokónu fixovať prídavkom filmotvorných látok, aby sa minimalizovalo poškodenie cievok pri manipulácii. V prípade jednostupňovej výroby sa vlákno seká hneď na požadovanú dĺžku, nie je potrebný prídavok filmotvorných látok.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

## P r í k l a d 1

K úprave sklenených vlákien sa použili amínoamidy mastných kyselín a nasledujúcich polyamínov. Amínoamid A na báze kyseliny olejovej a dietyléntriámínu v molárnom pomere 1:1. Amínoamid B na báze kyseliny olejovej a dietyléntriámínu v molárnom pomere 2:1. Amínoamid C na báze stearínu (ekvimolárna zmes kyseliny stearovej a palmitovej) a tetraetylénpentamínu v molárnom pomere 1:1. Amínoamid D na báze mastných kyselín kokosového oleja a dietyléntriámínu v molárnom pomere 1,5:1. Amínoamidy pred použitím boli prevedené na hydrofilné amóniové soli s kyselinou octovou v molárnom pomere 1:1. Sklenené vlákna o priemernej hrúbke elementárnych vlákien 15  $\mu\text{m}$  s 200 vláknami v prameni sa upravili vodnou kompozíciou s obsahom 2 % hmotnosti blokového etylénoxid-propylénoxidového kopolyméru o priemernej molekulovej hmotnosti 3 000 s obsahom viazaného etylénoxidu 40 % hmotnosti a 0,35 % hmotnosti amóniovej soli amínoamidu. Vlákna po úprave boli hneď sekané na dĺžku 6 mm a vlastnosti vlákien sú uvedené v tabuľke.

## T a b u l k a

amínoamid	obsah povlaku (% hmot.)	obsah vody (% hmot.)
A	0,35	6,6
B	0,38	7,2
C	0,28	4,8
D	0,22	4,1

Takto pripravené vlákna sú vhodné k výrobe suspenzií používaných pri výrobe plošných útvarov, rohoží a kompozícií k príprave tmelov a náterov. Silno hydrofilný charakter povrchu vlákien ich umožňuje spracovať aj po vysušení. Pripravené suspenzie sú stabilné a ich reologické vlastnosti sú v minimálnej miere závislé od pH modifikačných kompozícií, či už na báze sádry alebo cementu.

## P r í k l a d 2

K úprave sklenených vlákien sa použil imidazolín na báze kyseliny olejovej a dietyléntriámínu. Vodná kompozícia obsahovala 4 % hmotnosti blokového etylénoxid-propylénoxidového kopolyméru o priemernej molekulovej hmotnosti 5 600 s obsahom viazaného etylénoxidu 75 % hmotnosti a 0,5 % hmotnosti imidazolínu. Upravené vlákna obsahovali 0,7 % hmotnosti povlaku po vysušení pri 120 °C 4 h a sú vhodné k príprave suchých omietkových kompozícií, ktoré sa miešajú s vodou priamo na stavbách tesne pred použitím.

## P r í k l a d 3

K úprave sklenených vlákien sa použil amínoamid na báze kyseliny olejovej a dietyléntriámínu v molárnom pomere 1:1. Vodná kompozícia obsahovala 0,05 % hmotnosti amínoamidu, 0,5 % hmotnosti etylénoxid-propylénoxidového kopolyméru ako v príklade 1 a 0,2 % polyvinylalkoholu. Upravená vlákna obsahovali 0,12 % hmotnosti povlaku a 8 % hmotnosti vody. Sú zvlášť vhodné pre kompozície s minimálnou penivosťou.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Hydrofilyzované sklenené vlákna, zvlášť vhodné k príprave suspenzií, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,05 až 1 % svojej hmotnosti povlaku zloženého zo sušiny vodnej kompozície obsahujúcej 0,01 až 1 % hmotnosti amínoamidov a/alebo imidazolínov na báze mastných kyselín s 8 až 22 atómami uhlíka a alifatických polyamínov obecného vzorca



kde R je alkylén s 2 alebo 3 atómami uhlíka, n je celé číslo 1,2 alebo 3, v molárnom pomere 0,8 až 2,2:1 a/alebo ich hydrofilných amóniových solí a 0,5 až 5 % hmotnosti blokových etylénoxid-propylénoxidových kopolymérov o priemernej molekulovej hmotnosti 1 000 až 6 000 s obsahom viazaného etylénoxidu 20 až 80 % hmotnosti.

2. Hydrofilyzované sklenené vlákna podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že vodná kompozícia obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti filmotvorných látok, ako deriváty celulózy, škrob, polyvinyl-alkohol, polyméry na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov a proteíny.

3. Hydrofilyzované sklenené vlákna podľa bodov 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,2 až 15 % svojej hmotnosti sklenených vlákien vody.

4. Hydrofilyzované sklenené vlákna podľa bodov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že vodná kompozícia obsahuje stopy až 1 % hmotnosti regulátorov pH, hlavne minerálne a organické vo vode rozpustné kyseliny a ich soli.