

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

67929

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 32b,13/00

Zgłoszono: 04.IV.1968 (P 126 225)

Pierwszeństwo: 05.IV.1967 dla zastrz. 1—5
07.II.1968 dla zastrz. 9—11
Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP C03c 13/00

Opublikowano: **31.XII.1973**

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ralph Lester Tiede, Fay Vanisle Tooley

Właściciel patentu: Owens-Corning Fiberglas Corporation, Toledo
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Masa szklana do wyrobu zwłaszcza tekstylnych włókien szklanych

1

Wynalazek dotyczy masy szklanej do wyrobu zwłaszcza tekstylnych włókien szklanych zawierających krzemionkę i tlenek glinu.

Znane są tego typu masy szklane, jednakże w tej dziedzinie zachodzą zmiany związane z rozszerzaniem zakresu stosowania włókien szklanych w celu polepszenia wyrobów tekstylnych, tkanin, tkanin technicznych i tkanin dekoracyjnych. Dokonano również szeregu ulepszeń w dziedzinie projektowania pieców do masy szklanej, rozwiązań urządzeń przednich, chłodnic żeberkowych i innych urządzeń np. do regulacji atmosfery w strefie formowania włókna, lecz dalsze udoskonalenia dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych włókna oraz technologii jego wytwarzania są stale w sferze zainteresowania.

Zależność płynności masy szklanej od jej lepkości jest jednym z krytycznych czynników branych pod uwagę przez producentów włókien. Wymagania w produkcji włókien ciągłych tekstylnych są bardziej ostre niż włókien nieciągłych.

Dzisiejsze zastosowania wymagają wysokiej odporności na temperaturę, większej wytrzymałości, lepszej odporności na ścieranie i większej odporności chemicznej. Wymagana jest również większa odporność na kwasy niż gwarantowana przez dostępne dotychczas przemysłowe włókna tekstylne. Stale wzrastające zapotrzebowanie na włókna cieńsze wymaga w konsekwencji większej precyzji w

2

regulowaniu procesu formowania włókien, lepkości i jednorodności szkła.

Szkło wytwarza się najkorzystniej z tanich, występujących w przyrodzie materiałów, które można 5 stapiać z wydzieleniem stosunkowo niewielkich ilości lotnych produktów zanieczyszczających atmosferę. Produkcja na wielką skalę w zakładach przemysłowych stwarza obawę przed zanieczyszczeniem powietrza i wiąże się z ustawodawstwem 10 zmierzającym do złagodzenia problemów zanieczyszczania atmosfery. Stwierdzono bowiem, że fluorki i B_2O_3 w gazach pochodzących z hut szkła mają wpływ na życie biologiczne, zwłaszcza roślin w bezpośrednim otoczeniu tych zakładów przemysłowych.

Celem wynalazku jest ustalenie składu ulepszonej masy szklanej o wysokiej wytrzymałości i wysokim module sprężystości, dającej się formować 15 przemysłowo w postaci włóknistej odpowiadającej wszelkim wymaganiom dla włókna tekstylnego, jak również spełniającej ostre warunki lepkości masy 20 w stanie ciekłym, wymagane w przemysłowej produkcji ciągnionych włókien szklanych.

Cel ten osiągnięto, zgodnie z wynalazkiem, przez odpowiedni dobór prostych składników występujących w przyrodzie w postaci minerałów, bez stosowania dodatkowych drogich składników oraz zanieczyszczających atmosferę boranów, fluorków i innych lotnych substancji ulegających kondensacji.

Przedmiotem według wynalazku jest masa szklana do wyrobu zwłaszcza tekstylnych włókien szkla- 25 30

nych, zawierająca krzemionkę i tlenek glinu, charakteryzująca się tym, że zawiera 50—68% krzemionki, 5—32% tlenku glinu natomiast pozostałość stanowi tlenek wapnia i/lub tlenek magnezu, przy czym łączna zawartość krzemionki i tlenku glinu w masie wynosi 70—86% w stosunku wagowym.

Zarówno tlenek wapnia jak i magnezu nie mogą być razem wyeliminowane, lecz masa powinna zawierać co najmniej 14% tlenku wapnia i/lub tlenku magnezu.

Masa szklana powinna być wolna od alkaliów, B_2O_3 i fluorków, z wyjątkiem możliwych śladów występujących w surowcach. Masa szklana o powyższym składzie daje się łatwo formować na włókna ciągnięte metodami przemysłowymi.

Wiadomo, że włókna krzemionkowe odznaczają się dobrą odpornością na wysokie temperatury, jednakże dają się trudno formować na włókno.

Według wynalazku krzemionkę, tlenki glinu, wapnia i/lub magnezu łączy się w podanych niżej proporcjach wagowych warunkujących uzyskanie masy szklanej o odpowiedniej lepkości w określonej temperaturze i szybkości odszklenia odpowiedniej dla produkcji włókien ciągłych.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady masy szklanej, przy czym składniki podane są w częściach wagowych.

Przykład I. Skład mieszaniny: SiO_2 — 60, Al_2O_3 — 20, CaO — 12, MgO — 8, stan ciekły — 1320°C.

Powyższą mieszaninę topi się i formuje włókna z dyszy przędzalniczej o licznych ctworach, z zasilacza utrzymywanego w temperaturze około 1450°C, przy czym otrzymuje się włókno tekstylne typu Kl 8. Włókno Kl 8 produkuje się, stosując zasilacz posiadający około 800 otworów w pojedynczym zasilaczu. Średnica włókien wynosi 0,127—0,140 mm. Wytrzymałość na rozciąganie włókien surowych wynosiła 42 180 kG/cm², co stanowi wartość przeciętną, zaś moduł sprężystości wynosił 8680.10² kG/cm², który oznaczono mierząc wydłużenie włókna pod obciążeniem.

Przykład II. Z masy szklanej o składzie: SiO_2 — 60, Al_2O_3 — 15, CaO — 20, MgO — 5 — formuje się włókna, przez przepuszczając strumień stopionego szkła przez zasilacz utrzymywany w temperaturze 1330°C. W stan ciekły szkło przechodzi w temperaturze około 1245°C.

Przykład III. Z masy szklanej o składzie: SiO_2 — 50, Al_2O_3 — 15, CaO — 25, MgO — 5 formuje się włókna, przez przepuszczanie stopu przez zasilacz utrzymywany w temperaturze 1345°C. W stan ciekły szkło przechodzi w temperaturze około 1240°C.

Przykład IV. Z masy szklanej o składzie: SiO_2 — 65, Al_2O_3 — 15, CaO — 10 formuje się włókna, przepuszczając stop przez zasilacz utrzymywany w temperaturze 1455°C. W stan ciekły szkło przechodzi w temperaturze około 1340°C.

Przykład V. Skład masy szklanej: SiO_2 — 50, Al_2O_3 — 30, CaO — 10, MgO — 10, szkło przechodzi w stan ciekły w temperaturze około 1380°C. Włókna szklane formuje się ze stopu przepuszczając szkło przez zasilacz.

Przykład VI. Skład masy szklanej: SiO_2 — 60, Al_2O_3 — 25, CaO — 10, MgO — 5.

Temperatura przejścia w stan ciekły masy wynosi około 1360°C. Włókna szklane wytwarza się przepuszczając strumień szkła przez zasilacz w temperaturze 1438°C, z jednoczesnym rozciąganiem włókna i nawijaniem na szpulę.

Przykład VII. Skład masy szklanej: SiO_2 — 50, Al_2O_3 — 20, CaO — 5, MgO — 20.

Temperatura przejścia w stan ciekły masy wynosi około 1345°C. Włókno wytwarza się w sposób, jak podano w poprzednich przykładach.

Przykład VIII. Skład masy szklanej: SiO_2 — 50, Al_2O_3 — 30, CaO — 5, MgO — 10.

Włókna formuje się jak wyżej.

Przykład IX. Skład masy szklanej: SiO_2 — 50, Al_2O_3 — 20, CaO — 20, MgO — 5.

Temperatura przejścia w stan ciekły wynosi około 1350°C. Włókna formuje się znanym sposobem.

Przykład X. Skład masy szklanej: SiO_2 — 65, Al_2O_3 — 10, CaO — 20, MgO — 5.

Temperatura przejścia w stan ciekły wynosi około 1345°C. Włókna wytwarza się w sposób podany w poprzednich przykładach.

Wytwarzanie włókna z wymienionych zestawów masy szklanej są zasadniczo wolne od składników alkalicznych, fluorków, tlenków boru i innych lotnych i/lub kondensujących się substancji. Ślady tych zanieczyszczeń mogą występować jako domieszki w surowcach wykrywalne w obecnym stanie techniki analitycznej.

Z powyższych kompozycji formuje się włókna zgodnie z obecną praktyką przemysłową, polegającą na stapianiu składników wsadu w piecu i przepuszczaniu masy w stanie stopionym przez zasilacz zawierający dyszę przędzalniczą i rozciąganiu na pojedyncze nici, przy czym zazwyczaj z pojedynczego zasilacza wyciąga się 200—1000 lub więcej nici. Otrzymane nici łączy się razem w pasma i nawija na motowidło. Włókna formuje się w sploty, które łączy się następnie na przędzę znanymi sposobami skręcania i zwijania. Otrzymane włókna według przykładu I zostały poddane szczegółowym próbom. Włókna te przewyższają cechami fizyczno-chemicznymi, normalne włókna dotychczas wytwarzane (szkło „E”), co wykazano na załączonej tablicy.

Tablica

Cechy badane	Szkło normalne (E)	Przykład I	% poprawy
Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm ²	37,260	42 180	13%
Moduł sprężystości kG/cm ²	73.50.10 ²	8680.10 ²	18%
Odporność chemiczna (ubytek wagi)			
Woda, 7 dni w temp. 90°C	1,1	0,44	60%
H ₂ SO ₄ (50%)	8,9	0,54	94%

Cechy badane	Szkło normalne (E)	Przykład I	% poprawy
Wytrzymałość pręta na zginanie — $\text{kG/cm}^2 \times 10^3$:			
suchego	123,0	127,2	3,4%
wilgotnego	94,7	105,3	11,7%
% retencji	76,7	82,8	8,0%

Odporność chemiczną badano w ten sposób, że włókna ze szkła „E” i ze szkła według przykładu I poddano działaniu wody i 50% roztworu wodnego H_2SO_4 przez moczenie w ciągu 7 dni w temperaturze 90°C , po czym oznaczono ubytek wagowy i porównano wyniki. Wytrzymałość pręta na zginanie określono przez badanie próbek prętów poliestrowych wzmocnionych splotami włókien. Włókna użyte do wykonania prętów próbnych były nasycone spoiwem składającym się z polioctanu winylu, winylotrójchlorosilanu i smarów, w postaci emulsji wodnej. Zarówno z włókna ze szkła „E”, jak i z włókna ze szkła według przykładu I wytworzono pręty po zaprawieniu włókien w stanie surowym powyższym spoiwem w czasie formowania. Porównanie wytrzymałości na zginanie przedstawiono w tablicy, przy czym wytrzymałość na rozciąganie prętów z włókien otrzymanych z masy szklanej według przykładu I okazała się lepsza o 13%, moduł sprężystości większy o 18% oraz retencja wytrzymałości prętów na zginanie o 11,7% po moczeniu próbek w ciągu 4 godzin we wrzącej wodzie destylowanej.

Polepszenie fizycznych własności umożliwia osiągnięcie poprawy walorów użytkowych w wypadku zastosowania włókien jako wzmocnienia w tworzywach sztucznych, czy użytkowania ich w wielu innych zastosowaniach, w których obecnie włókna są stosowane. Włókna z masy szklanej o składzie według wynalazku mają wielorakie zastosowanie, np. do wyrobu worków przeciwdymnych w celu usuwania cząstek stałych z masy gazów odlotowych z pieców i innych urządzeń przemysłowych. Włókna te nadają się dobrze na worki przeciwdymne z uwagi na ich odporność na wysoką temperaturę i lepszą trwałość. Są one również specjalnie przystosowane do wzmocniania żywic, gum lub innych tworzyw używanych w lotnictwie, ze względu na podwyższony moduł, wysoką wytrzymałość na rozciąganie i odporność na wysoką temperaturę. Włókna z masy szklanej według wynalazku nadają się także szczególnie do budowy zbiorników i przewodów rurowych ze względu na ich podwyższoną odporność na kwasy i wodę. Włókna mogą być mieszane z innymi włóknami np. szklanymi, poliamidowymi, poliestrowymi lub innymi syntetycznymi włóknami, dając unikalne i specjalne właściwości. Włókna te wytwarzane z masy szklanej według wynalazku mogą być stosowane między innymi do wzmocniania oprędu przewodów, wyprasek ze spoiwami, włókien ciętych, mat, przedzdy do użytku lotniczego i dekoracyjnego oraz

jako włókna papiernicze, przędza powlekana, liny, przędza elektrotechniczna i płyty wzmacniane.

Masa szklana o składzie według wynalazku wyróżnia się od dotychczas stosowanych tym, że daje się formować na włókno mimo, że należy do rodzaju masy szklanej odznaczającej się zależnością lepkości od temperatury, które jak dotychczas są niekorzystne dla produkcji włókna ciągłego. Masy szklane według wynalazku dają się w sposób przemysłowy przerabiać na włókno, natomiast masy dotychczas stosowane zawierające krzemionkę, tlenki glinu, wapnia i magnezu, jak wiadomo, trudne są do formowania na włókno ciągnięte metodami przemysłowymi. Szkło produkowane z glinki porcelanowej, gliny i dolomitu ma cechy oraz wskaźniki technologiczne wykazane w przykładzie II i w dalszym omówieniu, przy czym jak już wyżej podano, dodatek nieekonomicznego B_2O_3 jest niepotrzebny. Jak widać z powyższych, masy szklane o składzie według wynalazku są ekonomiczne i mają lepsze własności fizyko-chemiczne, nieosiągane przez dotychczas stosowane do produkcji włókna ciągniętego.

Pasma, przędzę i tkaniny produkowane z tych włókien można czyścić na gorąco w wyższych temperaturach niż ogólnie stosowanych do oczyszczania tkanin ze szkła „E”. Temperatura spiekania włókien według wynalazku jest o około 95°C wyższa niż włókien ze szkła „E”. Podczas przedzenia włókna z masy szklanej według wynalazku zachodzi mniejsze strzępienie się włókien oraz powstaje mniej pyłu, w porównaniu z dotychczas stosowanymi włóknami. Masa szklana o składzie według wynalazku może być stosowana do wytwarzania włókna ciągłego, a także do tekstylnego włókna ciętego.

Sploty ciągłe mogą być wytwarzane z wielu ciągłych, cienkich włókienek użytych w ilości od 51 do 408 lub więcej, w zależności od potrzeb. Cienkie pojedyncze włókienka ciągnie się z pieca szklarskiego z szybkością powyżej 3,2 km/min., przy czym włókienka w splocie lub w wiązce układają się równolegle obok siebie. Otrzymane sploty ciągłe przerabia się na przędzę lub liny w znany sposób w procesie przedzenia, skręcania i splatania. Pojedyncze sploty mogą występować jako ogólnie stosowane nici, natomiast dwa lub więcej splotów mogą być skręcone tworząc przędzę do tkania w znany sposób tkanin i taśm o żądanym splocie. Większość przedzdy z włókna ciągłego dostarcza się w postaci apreturowanej odpowiednią kompozycją, np. 2% klejem skrobiowo-olejowym w celu ułatwienia manipulacji i procesów produkcyjnych. Inne klejony używa się do specjalnych zastosowań.

Zastrzeżenia patentowe

1. Masa szklana do wyrobu zwłaszcza tekstylnych włókien szklanych, zawierająca krzemionkę i tlenek glinu, **znamienna tym**, że zawiera 50—68% krzemionki, 5—32% tlenku glinu, natomiast pozostałość stanowią tlenek wapnia i/lub tlenek magnezu, przy czym łączna zawartość krzemionki i tlenku glinu w masie wynosi 70—86% w stosunku wagowym.

2. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 60% krzemionki, 20% Al_2O_3 , 12% CaO i 8% MgO .

3. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 60% krzemionki, 15% Al_2O_3 , 20% CaO i 5% MgO .

4. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 50% krzemionki, 15% tlenku glinu, 25% tlenku wapnia i 5% tlenku magnezu.

5. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 65% krzemionki, 15% tlenku glinu, 10% tlenku wapnia i 15% tlenku magnezu.

6. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 50% tlenku krzemu, 30% tlenku glinu, 10% tlenku wapnia i 10% tlenku magnezu.

7. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 60% krzemionki, 25% tlenku glinu, 10% tlenku wapnia i 5% tlenku magnezu.

8. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 50% krzemionki, 20% tlenku glinu, 5% tlenku wapnia i 20% tlenku magnezu.

9. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 50% krzemionki, 30% tlenku glinu, 5% tlenku wapnia i 10% tlenku magnezu.

10. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 50% krzemionki, 20% tlenku glinu, 20% tlenku wapnia i 5% tlenku magnezu.

11. Masa szklana według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 65% krzemionki, 10% tlenku glinu, 20% tlenku wapnia i 5% tlenku magnezu.