



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47659

Kl. 32 a. 37/03
Kl. internat. C 03 b

Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych*)

Łódź, Polska

Sposób wytwarzania ciągłych włókien szklanych ze szkła bezalkalicznego

Patent trwa od dnia 7 maja 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ciągłych włókien szklanych ze szkła bezalkalicznego, nadających się do przeróbki włókienniczej.

Ciągłe włókna szklane otrzymuje się przez stapianie szkła w łódce, wyciąganie roztopionej masy szklanej przez otwory dysz w łódce, rozciąganie jeszcze plastycznej masy szklanej, złączenie wytworzonych włókien w wiązkę i podanie jej preparacji, przy czym spreparowane już włókna tworzą nieskręconą nić, którą nawija się na urządzenie odbierające. Istotnym

dla wspomnianego procesu technologicznego jest skład chemiczny szkła, przerabianego na włókno szklane oraz ustalenie dla tego szkła właściwych warunków formowania włókna i zastosowanie odpowiedniej jego preparacji. Należyty dobór tych trzech czynników gwarantuje prawidłowy przebieg procesu technologicznego oraz wysoką jakość wytwarzanego włókna.

Do produkcji nici ciągłych włókien szklanych używa się szkła wieloskładnikowych o dużej odporności na wpływy atmosferyczne i podwyższoną temperaturę. Zwykle szklą gospodarcze nie nadają się do wyrobu ciągłych włókien szklanych ze względu na niszczenie się włókna pod wpływem wspomnianych czynników atmosferycznych, wskutek bardzo dużej powierzchni włókna w stosunku do jego masy.

Duża zawartość tlenków alkalicznych w szkle powoduje szybkie kruszenie się włókna oraz ogranicza zakres jego zastosowania. Jony Na

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr Stanisław Spółnek, mgr Antoni Zawadzki, inż. Wiesława Wolnicka, inż. Zbigniew Wieczorkowski, mgr Emil Kraul, mgr Wacław Sopiela, inż. Edmund Malinowski, mgr Tadeusz Myszkowski, mgr Włodzimierz Wroński, inż. Zenon Bubas i inż. Antoni Wręczycki.

mają tendencje do przechodzenia w kierunku powierzchni szczególnie szybko w podwyższonej temperaturze, jaka występuje np. podczas pracy maszyn elektrycznych z izolacją nici szklanych, wskutek czego zostają obniżone ich właściwości izolacyjne. Ponadto woda zaadsorbowana z otoczenia na powierzchni włókien szklanych rozpuszcza alkalia, a powstający roztwór alkaliczny reaguje z krzemianami, stanowiącymi główny składnik szkła i powoduje zniszczenie włókna.

Wytwarzanie włókna ze szkła bezalkalicznego znacznie zwiększa jego odporność chemiczną i właściwości elektroizolacyjne. Szkła bezalkaliczne są jednak trudno topliwe, łatwo krystalizują już w wysokich temperaturach i mają wąski zakres temperatur, w których ich lepkość byłaby odpowiednia do formowania włókna, wskutek czego wytwarzanie włókien szklanych z tego rodzaju szkła jest utrudnione.

Proces formowania włókna ze stopionej masy szklanej przebiega właściwie tylko przy ścisłym przestrzeganiu warunków reżimu technologicznego, którego parametrami są temperatura masy szklanej, grubość jej warstwy w łódce, szybkość wyciągania włókna oraz średnica otworów w dyszach łódki. Średnica włókna zwiększa się ze wzrostem temperatury, grubości warstwy masy szklanej w łódce i średnicy otworów w dyszach łódki, zmniejsza się natomiast wraz ze zwiększeniem szybkości wyciągania. Niewłaściwa korelacja tych czynników może doprowadzić do zakłóceń w procesie formowania, powodując nierównomierność średnicy elementarnego włókna, zrywki poszczególnych włókienek lub całej wiązki włókien.

Otrzymanie jednak wyskokowartościowego włókna szklanego przy zachowaniu odpowiednio dobranych parametrów formowania możliwe jest tylko w przypadku dostosowania do niego należytej chemicznej obróbki powierzchniowej czyli preparacji. Pojedyncze włókienka wychodzące z dysz łódki są łączone w wiązkę i pokrywane preparacją, która skleja włókienka na nieskreconą nić, nadając jej wymaganą elastyczność, miękkość, poślizg oraz zapewniając prawidłowy przebieg dalszej obróbki włókienniczej. Zagadnienie dobrej preparacji odgrywa zasadniczą rolę, zwłaszcza przy większych szybkościach odbioru, a zatem wytwarzaniu cieńszych włókien, które powinny posiadać dobry poślizg, w celu zmniejszenia do minimum tarcia, a przez to zrywów na przewodniku urządzenia odbierającego.

W literaturze patentowej są omawiane zagadnienia składu szkła specjalnych do produkcji ciągłego włókna szklanego. W opisie patentowym nr 38645 proponuje się do otrzymywania włókna szklanego szkło średnio alkaliczne, które zawiera między innymi 74,3% SiO_2 oraz 8,2% K_2O i Na_2O .

Opis patentowy Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 42087 poleca produkcji ciągłych włókien szklanych stosowanie szkła bezalkalicznego, 9-cio składnikowego, co podraża koszt wyrobu szkła i tym samym włókna szklanego, a poza tym stwarza trudności otrzymania klarownej stopionej masy szklanej.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2334961 proponuje się stosowanie szkła siedmioskładnikowego, przyczem jako najzysowniejszy podany jest skład szkła zawierający CaO — 17,5%, MgO — 4,5%, Al_2O_3 — 14%, SiO_2 — 54% i B_2O_3 — 10%.

Szkło takie zawiera w postaci naturalnych zanieczyszczeń tlenki alkaliczne Na_2O + K_2O w ilości do 2%.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2453864 podany jest sposób i urządzenie do wytwarzania ciągłego włókna szklanego. W opisie tym proces formowania włókna prowadzi się w temperaturze $1228 \pm 5,6^\circ\text{C}$ przy predkości odbioru 3048/min przy średnicy otworków dyszy 1 mm, przy czym otrzymuje się włókno o średnicy 6,3 mikrona.

W brytyjskim opisie patentowym nr 781489 proponuje się stosowanie do preparacji związków pochodnych izocyjanianów, ewentualnie w połączeniu z chlorkiem poliwinylu. Preparacje te wymagają jednak dodatkowo obróbki termicznej preparowanego włókna.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2457755 poleca się preparowanie włókna szklanego roztworem polichloroku winylu, styrenu, etylocelulozy, kalafonii lub żywicy kumarynowej w rozpuszczalniku organicznym. Preparacja zawierająca rozpuszczalniki organiczne, z uwagi na zazwyczaj silną ich toksyczność stwarza niebezpieczeństwo w pracy, a w razie jej stosowania wymaga starannego uszczelniania aparatury. Poza tym koszty preparacji z rozpuszczalnikami organicznymi są wysokie.

W opisie patentu szwajcarskiego nr 345249 proponuje się preparowanie włókna szklanego mieszaniną silanów z żywicami poliestrowymi o wolnych grupach hydroksylowych, które z jednej strony reagują z silanem, z drugiej zaś strony orientują w kierunku powierzchni

włókna szklanego grupy hydroksylowe silanów i ułatwiają adhezję preparacji do powierzchni włókna. Z silanów stosuje się np. trójetoksy-silany lub tróichlorosilany.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2731933 wyprowadza się stosowanie emulsji żelatyny i cieju roślinnego w wodzie, jednak preparacja ta nie dokładnie łączy ze sobą elementarne włókienka w nitce, wskutek czego utrudnione jest należyte przeprowadzanie dalszych procesów technologicznych.

W opisie patentowym nr 39510 zaleca się preparację włókna szklanego emulsją wodną oleju roślinnego i mineralnego z dodatkiem żywicy dwucyjano-dwuamidowej jako środka sklejającego. Włókno tak preparowane jest jednak mało elastyczne, łatwo pęka oraz elektryzuje się w czasie przerobu włókienniczego, przy czym emulsja taka wykazuje krótkotrwałą stabilność, a przy większych prędkościach odbierania włókna następuje na skutek siły odśrodkowej cewki wirującej urządzenia odbierającego, rozdzielanie jej na warstwy, co w ogóle uniemożliwia należyte prowadzenie procesu wyciągania włókna lub znacznie pogarsza jego jakość.

Istotą wynalazku jest opracowanie procesu technologicznego umożliwiającego wytwarzanie ciągłych włókien szklanych ze szkła bezalkalicznego o odpowiednio dobranym składzie i o wymaganych właściwościach fizykochemicznych.

Według wynalazku stosuje się szkło o składzie następującym: SiO_2 52—56%, Al_2O_3 12—16%, CaO 16—19%, MgO 3—6% i P_2O_5 8—11%, przy czym szkło takie może zawierać $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ najwyżej 1% zamiast równoważnej ilości trójtlenku boru. W tym szkłe tlenki metali ziem alkalicznych mogą być częściowo zastąpione równoważną ilością ZnO lub BaO .

Skład szkła według wynalazku ogranicza zawartość w nim tlenków alkalicznych ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) do 1% przy nie zwiększonej ilości B_2O_3 przy czym skład ten umożliwia należyte przeprowadzanie procesu formowania włókna w warunkach opisanych niżej i zapewnia otrzymywanie włókna szklanego o wymaganych właściwościach.

Według wynalazku proces formowania włókna szklanego przebiega właściwie w temperaturze stopionej masy szklanej 1160—1280°C, grubość warstwy roztopionej masy szklanej w łożcu 30—100 mm i szybkość wyciągania

włókien 1800—4000 m/min, przy czym włókna wyciąga się do średnicy 4—13 mikronów.

Według wynalazku do preparowania ciągłych włókien szklanych stosuje się wodną emulsję, która zawiera oleje mineralne, tłuszcze zwierzęce, wyższe kwasy tłuszczowe, środek antyelektrostatyczny, środek sklejający oraz środek emulgujący.

Jako środek antyelektrostatyczny stosuje się np. Antistatinę, stanowiącą produkt kondensacji tlenochloru fosforu z alkoholem laurylowym zobojętniany trójetanoloaminą, jako środek sklejający stosuje się żywicę dwucyjano-dwuamidową-formaldehydową lub melaminowoformaldehydową, a jako środek emulgujący emulgator niejonowy.

Skład preparacji według wynalazku jest następujący:

olej transformatorowy	1,5 — 2,5%
parafina	1,5 — 2,5%
lanolina techniczna	1,2 — 1,8%
stearyna	0,3 — 0,7%
Antistatina	0,3 — 1,2%
Eryfor EL (emulgator niejonowy)	1,2 — 1,8%
żywica dwucyjano-dwuamidowoformaldehydowa (utrwalacz W)	1,0 — 3,0%
woda	do 100%

Emulsja stosowana w sposobie według wynalazku jest bardzo trwała i zapewnia równomierne rozłożenie składników preparacji na włóknie dzięki wysokiemu stopniowi rozdrobnienia emulsji, a poza tym zapewnia dobrą adhezję do włókna nadając mu wysoką elastyczność, dobry poślizg i wytrzymałość. Ponadto tak preparowane nici szklane nie wymagają dodatkowej obróbki termicznej. Zawartość tłuszczu zwierzęcego w preparacji zwiększa szczepliwość włókienek nie powodując zwiększenia sztywności wytworzonych nitok szklanych. Zawartość zaś środka antyelektrostatycznego wpływa również dodatnio na łatwość wytwarzania emulsji.

Sposób według wynalazku zapewnia wytwarzanie równomiernych ciągłych włókien szklanych o wymaganej średnicy, równomiernej grubości wiązki włókien oraz o należytych właściwościach fizykochemicznych.

Ciągłe włókna szklane wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się do zastosowania na opłoty drutów nawojowych maszyn elektrycznych, na kordonki, taśmy i koszulki elektroizolacyjne, tkaniny techniczne i dekoracyjne oraz do wzmocnienia tworzyw sztucznych.

Przykład I. Szkło siedmioskładnikowe o składzie wagowym SiO_2 —53,4%, Al_2O_3 —15,3%, CaO —17,9%, MgO —4,7%, B_2O_3 —8,1%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —0,6% topi się w łożdce platynowej w temperaturze 1190—1220°C i utrzymuje w niej warstwę stopionej masy szklanej o grubości 75 mm, a dysz o średnicy otworków 1,6 mm wyciąga się włókna szklane z prędkością 3000 m/min o średnicy około 5,5 (5,0—6,0) mikrona, a połączeniu wytworzonych włókien w wiązkę poddaje się ją preparowaniu emulsji wodnej zawierającej w procentach wagowych 2,0% oleju transformatorowego, 2,0% parafiny, 1,5% lanoliny, 0,5% stearyny, 1,2% emulgatora niejonowego, 1,0% środka antyelektrostatycznego oraz 1,0% żywicy dwucyjanodwuamidowoformaldehydowej. Samozryw wytworzonej wiązki włókien wynosi około 50 km.

Przykład II. Szkło ośmioskładnikowe o składzie wagowym SiO_2 —52,2%, Al_2O_3 —15,2%, CaO —16,7%, MgO —4,1%, B_2O_3 —10,2%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ —1,0%, BaO —0,6% topi się w łożdce platynowej w temperaturze 1200—1240°C i utrzymuje w niej warstwę stopionej masy szklanej o grubości 70 mm, a z dysz o średnicy otworków 1,85 mm wyciąga się włókna z prędkością 2150 m/min o średnicy 10(9—11) mikronów, a połączeniu wytworzonych włókien z wiązką poddaje się ją preparowaniu emulsji wodnej zawierającej w procentach wagowych 1,8% oleju transformatorowego, 1,8% parafiny, 1,4% lanoliny, 0,5% stearyny, 1,3% emulgatora niejonowego, 1,1% środka antyelektrostatycznego oraz 1,2% żywicy dwucyjanodwuamidowoformaldehydowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ciągłych włókien szklanych ze szkła bezalkalicznego, przez wyciąganie roztopionej masy szklanej z otworów dysz łożdki elementarnych włókien szklanych, łączenie wytwarzanych włókien w wiązkę i poddanie jej preparacji, znamieny tym, że szkło o składzie SiO_2 52—56%, Al_2O_3 12—16%, CaO 16—19%, MgO 3—6% i B_2O_3 8—11%, przy czym zawiera ono maksymalnie do 1,0% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ zamiast równoważnej ilości trójtlenku boru, a tlenki metali ziem alkalicznych mogą być częściowo zastąpione równoważną ilością ZnO lub BaO , topi się w łożdce do temperatury 1160—1230°C i utrzymuje w niej warstwę stopionej masy szklanej o grubości 30—100 mm, a przez dysze łożdki wyciąga się włókna do średnicy 4—13 mikronów, z prędkością 1800—4000 m/min, a połączeniu wytworzonych włókien w wiązkę poddaje się ją preparowaniu emulsją wodną zawierającą 1,5—2,5% oleju transformatorowego, 1,5—2,5% parafiny, 1,2—1,8% lanoliny, 0,3—0,7% stearyny, 0,8—1,2% środka antyelektrostatycznego, 1,2—1,8% emulgatora niejonowego oraz 1,0—3,0% żywicy dwucyjanodwuamidowoformaldehydowej.

Łódzkie

Zakłady Włókien Sztucznych

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy