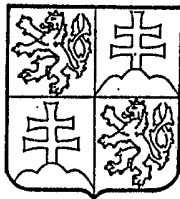


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

271 995

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 03 C 25/02

(21) PV 2810 - 89.Q

(22) Prihlášené 10 05 89

(40) Zverejnené 14 03 90

(45) Vydané 24 09 91

(75) Autor vynálezu

FLOROVIČ STANISLAV Ing.,
FORRÓ JURAJ Ing.,
MATULA JOZEF, TRNAVA

(54)

Polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených
vlákien

(57) Vodná kompozícia obsahuje 0,5 až 7 %
hmotnosti sušiny polyuretanovej emulzie,
0,05 až 1 % hmotnosti maleinsilanov a 0,01
až 1 % hmotnosti kationického mazadla.
Textilné vlastnosti možno regulovať
prídavkom regulátorov pH, antistatik
zmäčadiel či polymérnych disperzií na báze
vinylíckych a/alebo olefinických monomérov.

Vynález sa týka polyuretanových lubrikácií na úpravu sklenených vlákien.

Polyuretanové lubrikácie našli významné priemyselné uplatnenie k povrchovej úprave sklenených vlákien, zvlášť vhodných ako výstuž termoplastických polymérov, hlavne polyamidov (NSR pat. č. 1 922 441, 2 300 368, 2 426 654, 2 426 657, USA pat. č. 3 803 069, 3 814 592, jap. pat. č. 57 603 10, 80 023 778, brit. pat. č. 1 522 148), termoplastických polyesterov (NSR pat. č. 2 426 656, franc. pat. č. 2 275 417) a polykarbonátov (NSR pat. č. 2 426 655).

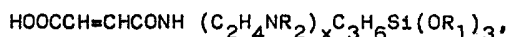
Ako väzbové prostriedky sa používajú rôzne zlúčeniny, z ktorých majú zatiaľ najväčší praktický význam rôzne substituované silany, hlavne aminosilany ako 3-aminopropyltriethoxysilan a epoxysilany ako 3-glycidoxypopyltrimethoxysilan. Rozšírené je aj použitie aduktov epoxidov s aminosilanmi (USA pat. č. 3 814 592, brit. pat. č. 1 522 148, č. s. aut. osv. č. 255 390) a kombinácie kationických silanov s polyaminosilanmi (USA pat. č. 4 382 991).

Široká paleta používaných väzbových prostriedkov je vyvolaná snahou nielen zlepšiť v čo najväčšej miere mechanické vlastnosti sklených vlákien, ale aj regulovať celý rad textilných vlastností sklenených vlákien so snahou pripraviť lubrikácie, ktoré sa vyznačujú vysokou tepelnou a mechanickou stabilitou a minimálnou toxicitou pre pracovníkov prichádzajúcich do styku s lubrikáciou a upraveným skleneným vláknom.

Pre polyuretanové je charakteristické, či už neiónové, kationické alebo anionické, pripravené rôznymi postupmi (NSR pat. č. 1 770 068, 1 913 271, USA pat. č. 3 245 961 č. s. aut. osv. č. 167 888), že nimi upravené vlákna majú mäkký charakter, čo ich predurčuje ako zvlášť výhodné k úprave sklenených vlákien vhodných k výrobe rohoží, tkanín a nekonečného vlákna vo forme rovingov. V prípade výroby sekaných vlákien, ktorých použitie k výrobe vystužených termoplastov je zatiaľ najrozšírenejšie, je tento problém zvyčajne riešený tak, že sa zvyšuje koncentrácia lubrikácií, čo sa prejavuje negatívne na zhoršenie pracovných podmienok, zvýšenie ekonomických nákladov a zhoršenie ekologických opatrení pri riešení lubrikačných odpadov.

Zistili sme, že uvedené problémy je možné účinne riešiť za použitia lubrikácií podľa vynálezu.

Vynález popisuje polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien. Podstata riešenia spočíva v tom, že sú zložené z 0,5 až 7 % hmotnosti sušiny polyuretanovej emulzie, 0,05 až 1 % hmotnosti maleinsilanov obecného vzorca



kde predstavuje R_1 metyl alebo etyl, R_2 je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre $-\text{COCH}=\text{CHCOOH}$, x je celé číslo 0 alebo 1, 0,01 až 1 % hmotnosti kationického mazadla, ako aminoamidy, imidazolinu a kvartenizované dusíkaté tenzidy, a zbytku do 100 % hmotnosti vody. Textilné vlastnosti vlákien a stabilitu lubrikácie je možné v prípade potreby, hlavne podľa použitého technologického zariadenia, regulovať prídavkom 0,001 až 3 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, antistatik, maziadel, zmäčadiel, väzbových prostriedkov ako organické kyseliny a zásady, chlorid lítny, polyetylén glykoly, neiónové tenzidy, aminosilany a epoxysilany. V závislosti od aplikačného použitia vlákien je možné ich polaritu meniť podľa potreby prídavkom 0,5 až 4,5 % hmotnosti sušiny emulzie polymérov na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov ako vinylacetát, styren, etylén, propylén, kyselina akrylová či metakrylová a ich estery.

Lubrikácie podľa vynálezu sú zvlášť vhodné pro úpravu sklenených vlákien, používaných vo forme sekaného vlákna a rovingov ako výstuž termoplastických polymérov. Vyznačujú sa vysokoskladovacou a mechanickou stabilitou, čo umožňuje pripravovať väčšie množstvá lubrikácie bez negatívneho vplyvu na jej kvalitu. Pri jej používaní sa prakticky nepre-

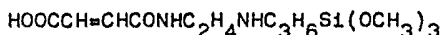
javujú problémy s vznikom kontaktných dermatóz, či už pri manipulácii s lubrikáciou alebo jej za použitia upravených sklenených vlákien. Upravené sklenené vlákna majú v dôsledku prítomnosti maleinsilanov vysokú odolnosť voči abrázii, dobrú sekateľnosť a integritu skleneného prameňa. Tento efekt umožňuje vyrábať sekané sklenené vlákna za použitia lubrikácie s prakticky ľubovoľným druhom polyuretanovej disperzie, čo sa významne prejavuje pri znižovaní výrobných nákladov. Lubrikáciami upravené sklenené vlákna sú zvlášť vhodné ako výstuž termoplastických polyamidov, polyesterov, polykarbonátov a pod.

Maleinsilany podľa vynálezu je možné pridávať priamo do vody pri príprave lubrikácií či už v koncentrovanej forme alebo vo forme roztokov. Okrem týchto možností je ich možné pripravovať pri príprave lubrikácie reakciou príslušných aminosilanov ako 3-aminopropyltrimetoxysilan, 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilan s maleinanhydridom. Adíciu je možné uskutočňovať v rôznych organických rozpúšťadlách, hlavne alkoholoch ako etylalkohol. V prípade okamžitého použitia k výrobe lubrikácií sme zistili, že adíciu maleinanhydridu s aminosilanom je možné uskutočňovať priamo vo vode z dôvodu, že prednostne pred hydrolyzou maleinanhydridu beží jeho reakcia s príslušným aminosilanom na amid, čo bolo dokázané spektrálnou analýzou a určením obsahu karboxylových skupín. Ostatné suroviny podľa vynálezu sú známe a komerčne dostupné. Z polyuretanových disperzií však je najvýhodnejšie použitie kationického charakteru, pre svoju zvýšenú afinitu k anionickému povrchu sklenených vlákien.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Do nádoby opatrenej miešadlom sa predložilo 2 l vody, 20 g kyseliny octovej, 5 g tenzidu na báze nonylfenolu oxyetylovaného 9 mólmí etylénoxidu a 20 g mazadla na báze aminoamidu kyseliny olejovej s dietyléntriáminom solubilizovaného kyselinou octovou vo forme 12,5 % emulzie. V druhej nádobe sa pripravil maleinsilan vzorca



zmiešaním 14 g 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilanu s 6 g maleinanhydridu v 150 ml vody po dobu 20 minút, za mierneho zvýšenia teploty. Roztok maleinsilanu sa pridal ku kompozícii spolu s 20 g chloridu lítneho. Po pridaní 500 g kationickej polyuretanovej emulzie (sušina 40 %) sa lubrikácia doplnila vodou na objem 10 l. Pripravená lubrikácia má pH = 4,8 a povrchové napätie $35,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pri 20°C . Rozdeľovanie ani sedimentácia lubrikácie nebola pozorovaná ani po 3 dňoch stánia. Lubrikácia sa použila na úpravu skleneného vlákna z E-skla, ktorého prameň sa skladá zo 400 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke $13 \mu\text{m}$. Upravené vlákna vo forme kokónov sa vysušili pri teplote 125°C . Týmto spôsobom pripravené sklenené pramene obsahujú 0,51 % lubrikačného nánosu a sú vhodné k výrobe rovingových cievok používaných ako výstuž termoplastov, hlavne polyamidu.

Príklad 2

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa použije 800 g kationickej polyuretanovej emulzie (sušina 40 %). Pripravená lubrikácia má pH = 4,71 a povrchové napätie $35,4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pri 20°C . Pripravené sklenené pramene obsahujú 0,86 % lubrikačného nánosu a sú vhodné k výrobe sekaných vlákien pre výstuž termoplastov. Nasekané pramene na dĺžku 6 mm majú sypnú hmotnosť $0,39 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Príklad 3

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa použije 1 500 g kationickej polyuretanovej emulzie (sušina 40 %). Pripravená lubrikácia má pH = 4,62 a povrchové napätie $35,6 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C . Pripravené sklenené pramene obsahujú 1,11 % lubrikačného nánosu. Sekané pramene na dĺžku 6 mm majú sypnú hmotnosť $0,44 \text{ kg.m}^{-1}$.

Príklad 4

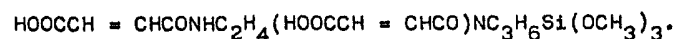
Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že ako väzbový prostriedok sa použije maleinsilan vzorca



Pripravená lubrikácia má pH = 4,72 a povrchové napätie $35,3 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C . Pripravené pramene sklenených vlákien sú vhodné k výrobe rovingov s obsahujú 0,47 % lubrikačného nánosu.

Príklad 5

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 2, s tým rozdielom, že ako väzbový prostriedok sa použije maleinsilan vzorca



Pripravená lubrikácia má pH = 4,11 a povrchové napätie $34,8 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C . Pripravené sklenené pramene obsahujú 0,82 % lubrikačného nánosu a po nasekaní na dĺžku 6 mm majú sypnú hmotnosť $0,36 \text{ kg.m}^{-3}$.

Príklad 6

K príprave lubrikácie sa použila polyuretanová emulzia (sušina 33 %) na báze polyester-polyolu o priemernej molekulovej hmotnosti 2 000 a hexametyléndiizokyanátu (NSR pat. č. 2551 094). Do nádoby sa predložilo 2 l vody, 60 g dimetylsulfátom kvartenizovaného okta-decylamínu oxyetylovaného 20 móľmi etylénoxidu (sušina 50 %) a rôzne množstvá maleinsilanu pripraveného postupom ako v príklade 1. Po pridaní 1 kg uvedenej polyuretanovej disperzie sa lubrikácia doplnila vodou na objem 10 l. Lubrikácie sa použili na úpravu sklenených vlákien, ktorých prameň sa skladal z 200 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke $15 \mu\text{m}$. Množstvo silanu použitého k príprave jednotlivých lubrikácií a jeho vplyv na sypnú hmotnosť sklenených vlákien o dĺžke 6 mm je uvedený v tabuľke 1.

Tabuľka 1

maleinsilan	10	20	50	100
sypná hmotnosť kg.m^{-3}	0,30	0,32	0,38	0,47

Príklad 7

Zloženie lubrikácie ako v príklade 4, s tým rozdielom, že sa k nej pridalo 500 g polymérnej disperzie. Vplyv na sypnú hmotnosť sa vyhodnotil ako v príklade 6. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

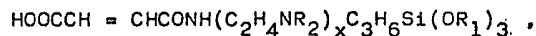
polymérna disperzia	sypná hmotnosť	kg.m ⁻³
polyvinylacetát (sušina 52 %)		0,39
styrén - akrylát (sušina 48 %)		0,41
vinylacetát - maleinát (sušina 51 %)		0,40
vinylacetát - etylén (sušina 51 %)		0,42

Príklad 8

Zloženie lubrikácie ako v príklade 4, s tým rozdielom, že k nej sa pridalo 10 g 3-glycidoxypropyltrimetoxysilanu, čím sa zlepšuje integrita prameňa pri jeho spracovaní drúžením do rovingov pre výstuž termoplastov. Použitie maleinsilanov podľa vynálezu umožňuje nielen výhodne regulovať vlastnosti vlákien, ale aj znížovať náklady pri výrobe lubrikácií.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien, vyznačujúce sa tým, že sa skladujú z 0,5 až 7 % hmotnosti sušiny polyuretanovej emulzie, 0,05 až 1 % hmotnosti maleinsilanov obecného vzorca



kde predstavuje R_1 metyl alebo etyl, R_2 je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre $-\text{COCH} = \text{CHCOOH}$, x je celé číslo 0 alebo 1, 0,01 až 1 % hmotnosti kationického mazadla, ako aminoamidy, imidazolíny a kvartenizované dusíkaté tenzidy, a zbytku do 100 % hmotnosti vody.

2. Polyuretanové lubrikácie podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,001 až 3 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, antistatik, mazadiel, väzbových prostriedkov ako organické kyseliny a zásady, chlorid lítny, polyetylén-glykoly, neiónové tenzidy, aminosilany a epoxysilany.
3. Polyuretanové lubrikácie podľa bodu 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,5 až 4,5 % hmotnosti sušiny emulzie polymérov na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov ako vinylacetát, styrén, etylén, propylén, kyselina akrylová a ich estery.