



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212211

(11)

(82)

(51) Int. Cl.³

C 03 C 25/02

(22) Přihlášeno 11 11 77

(21) (PV 7408-77)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 11 76
(47071/76) Velká Británie

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72) Autor vynálezu

CHEETHAM COLIN JONES, ORMSKIRK a MAGUIRE PHILLIP, LIVERPOOL
(Velká Británie)

(73) Majitel patentu

PILKINGTON BROTHERS LIMITED, ST. HELENS, (Velká Británie)

(54) Směs k povlákání skleněných vláken

Vynález se týká skleněných vláken s povlakem k jejich ochraně před poškozením v alkalickém prostředí, například v základní hmotě z portlandského cementu.

Použití skleněných vláken jako vyztužujícího materiálu v cementu bylo zavedeno do praxe, když byla vyvinuta skleněná vlákna odolná vůči alkáliím, jako jsou vlákna vyráběná ze skel popsaných v britském patentovém spise č. 1290528.

Skleněná vlákna odolná vůči alkáliím mohou mít kolísající trvanlivost, podle složení skla, ze kterého jsou vyrobena. Agresivita prostředí může také kolísat například trvanlivost získaná za sucha je vyšší než trvanlivost dosažená v případě, kdy skleněná vlákna vyztužující cementové kompozitní materiály jsou vystavena vlivům počasí ve venkovním prostředí. Za určitých okolností může být žádoucí dosáhnout vyšší trvanlivosti, než je možné získat změnami složení skla, nebo zvýšit trvanlivost skla bez zvýšení ceny složek kmene. V britském patentovém spise č. 1465059 je popsáno použití povlakových směsí pro skleněná vlákna, přičemž tyto směsi obsahují ochranný materiál pro snížení napadení skleněných vláken, když jsou včleněna do cementových výrobků, přičemž ochranný materiál je alespoň z jedné monocyklické nebo polycyklické aromatické sloučeniny, která má alespoň tři hydroxylové skupiny na aromatickém kruhu, nebo u polycyklické sloučeniny alespoň na jednom z aromatických kruhů.

Byly nalezeny takové ochranné materiály, které dávají skleněným vláknům zvýšenou trvanlivost v anorganické cementové základní hmotě.

Je známo použití povlakových směsí obsahujících jako ochranný materiál alespoň jednu dihydroxybenzoovou kyselinu, který, jak bylo zjištěno, dává zvýšenou trvanlivost skleněným vláknům v anorganické cementové základní hmotě.

Dále je znám způsob zvýšení účinku ochranných materiálů uvedených výše jejich začleněním do povlakových směsí s částečně vytvrzenými fenolformaldehydovými pryskyřicemi ve vodě rozpustného resolového typu v A stavu, které se potom dále vytvrdí. Má se za to, že ochranný materiál je uzavřen pravděpodobně jak chemickým, tak fyzikálním prostředkem ve vytvrzené pryskyřičné základní hmotě, ze které se může pomalu uvolňovat.

Jestliže se ochranný materiál, to znamená hydroxysloučenina nebo sloučeniny, pouze rozptýlí v nosiči a potom nanese na vlákno, je obtížné zajistit, aby materiál zůstal na povrchu vlákna nebo v jeho blízkosti během rozličných operací prováděných během tvorby cementové směsi.

Má se za to, že k získání dalšího zvýšení trvanlivosti nad trvanlivost získanou pouhým rozptýlením ochranného materiálu v nosiči je nutné zajistit, aby nosič reagoval s ochranným materiálem chemicky, nebo aby se ochranný materiál udržoval fyzikálně v blízkosti povrchu vlákna takovým způsobem, aby se ochranný materiál mohl uvolňovat účinkem prostředí na povlečený povrch vlákna.

Vynález tudíž vytváří směs k povlékání skleněných vláken, jejíž podstata spočívá v tom, že je tvořena vodným roztokem obsahujícím tři základní složky, a to filmotvorný materiál, v hmotnostní koncentraci 1 až 10 %, mající volné alifatickohydroxylové skupiny v molekule, ve vodě rozpustný ester vytvořený reakcí tri-hydroxy- nebo di-hydroxy-substituované aromatické karboxylové kyseliny s alkoholem majícím v molekule alespoň dvě hydroxylové skupiny, v hmotnostní koncentraci 5 až 15 %, a zesíťovací činidlo v hmotnostní koncentraci 1 až 5 %, přičemž hydroxylové skupiny filmotvorného materiálu jsou zesíťovány tak, že povlak na skleněných vláknech je termoset a také zadržuje ester.

Podle výhodného vytvoření vynálezu je ester také zesíťován k filmotvornému materiálu alespoň jednou alifatickohydroxylovou skupinou v molekule.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je filmotvorný materiál produktem reakce epoxidové sloučeniny se sekundárním aminem tak, že se odstraní všechny epoxidové skupiny původně přítomné.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je filmotvorný materiál produktem reakce epoxidové sloučeniny se sekundárním aminem tak, že se odstraní taková část epoxidových skupin původně přítomných nutná k vytvoření produktu rozpustného ve vodě nebo ve zředěných organických kyselinách, například v kyselině octové.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je sekundárním aminem diethanolamin, morfolin, piperidin nebo pyrrol.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je filmotvorný materiál produktem reakce epichlorhydrinu se sekundárním aminem a následující reakce produktu s primárním hydroxyaminem, například ethanolaminem.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je esterem ester kyseliny gallové.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je esterem ester kyseliny dihydroxybenzové.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je esterifikujícím alkoholem ethylenglykol, glycerol nebo polyethylenglykol o molekulové hmotnosti nejvýše 600.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu je zesíťovacím činidlem aminoplast, který má alespoň jeden melaminový okruh a je substituován hydroxymethylovými a/nebo esterifikovanými hydroxymethylovými skupinami.

Nový a vyšší technický účinek výše uvedených opatření podle vynálezu spočívá v tom, že když jsou skleněná vlákna povlečena způsobem podle vynálezu, ester, který tvoří ochranný materiál, podstatně zvyšuje účinek ochrany skleněných vláken, když jsou tato začleněna do cementového kompozitního materiálu. Není jasné, zda se účinku dosáhne zábranou nebo značným snížením působení na skleněná vlákna během počátečního tuhnutí cementu pomalým uvolňováním ochranného materiálu během této periody nebo zda se ve skutečnosti ochranný materiál uvolňuje po dlouhou dobu. Je však zřejmé, že se zadržováním ochranného materiálu, totiž esteru, v povlakové směsi prostředky tohoto vynálezu dosáhlo lepšího zachování pevnosti kompozitního materiálu a menšího snížení míry pevnosti nebo ztráty pevnosti ve značné míře ve srovnání se snížením pevnosti při použití vláken odolných alkáliím bez jakéhokoli ochranného povlaku nebo vláken majících ochranný materiál rozptýlený v nosiči a povlečený na nich.

Konkrétní provedení vynálezu budou nyní popsána podrobněji pomocí příkladu.

Při vytváření povlakových směsí tak, aby byly vhodné pro povlékání všech forem skleněných vláken, zejména té formy, která je známá jako spojitá vlákna, musí být dodržena různá kritéria. Nejprísnějšími požadavky jsou pravděpodobně požadavky pro povlaky, které mohou být nanášeny jako lubrikace na spojitá skleněná vlákna, když jsou tažena z výtokové misky. V tomto případě je nutné získat film na povrchu skleněných vláken, který bude chránit sklo před fyzikálním poškozením během dalšího zpracování, tj. když jsou vlákna spojována do pramence, který se navíjí do pramene nebo jako pramenec nebo pramen je dávkován do sekačky. Tento film musí také pomoci k přilnutí jednotlivých vláken k sobě, aby se vytvořil pramenec vláken nebo svazek.

Vlákna se vytvářejí mechanicky protahováním proudů skloviny opouštějící otvory na dně platinové nádoby, známé jako výtoková miska, přičemž vlákna mají velmi vysokou teplotu a lubrikace se musí nanést na skleněná vlákna, když jsou tažena od výtokové misky.

Aby se dosáhlo bezpečných a vhodných pracovních podmínek, je vhodné vyvarovat se systémů, které používají jako kapalného nosiče organických rozpouštědel jakéhokoliv druhu.

Vynález je založen na vývoji vodné lubrikace, která dodržuje různá kritéria diktovaná provozními požadavky při lubrikování kontinuálně tvarovaných skleněných vláken a také zajišťuje po vysušení a tepelném zpracování povlak na vláknech, který obsahuje materiál schopný zvýšit trvanlivost skleněných vláken v alkalickém prostředí, jako je anorganická cementová základní hmota.

Vodná lubrikace se skládá v podstatě z:

a) alespoň jednoho ve vodě rozpustného filmotvorného materiálu, který má volné hydroxylové skupiny,

b) alespoň jednoho ve vodě rozpustného esteru vytvořeného reakcí trihydroxysubstituované nebo dihydroxysubstituované aromatické karboxylové kyseliny s alkoholem, který má alespoň dvě hydroxylové skupiny, a

c) zesítovacího prostředku schopného zesíťování hydroxylových skupin filmotvorného materiálu k jeho vytvrzení a možná také zesíťování esteru do filmotvorného materiálu.

Vhodné ve vodě rozpustné filmotvorné materiály s volnými hydroxylovými skupinami zahrnují materiály vytvářené reakcí epoxidových pryskyřic se sekundárním aminem k odstranění buď všech epoxyskupin přítomných v pryskyřici, nebo části těchto skupin, jak je potřeba pro vytvoření rozpustnosti ve vodě nebo způsobení toho, aby byla pryskyřice rozpustná ve zředěných organických kyselinách, jako je kyselina octová.

Epoxidové pryskyřice se obvykle vyrábějí reakcí bisfenolu A s epichlorhydrinem. Při použití různých poměrů těchto materiálů s různými množstvími alkalického katalyzátoru je možné získat polymery rozdílných molekulárních hmotností. Vhodné sekundární aminy zahrnují diethanolamin, morfolin, piperidin a pyrrol. Pryskyřice se mohou také vyrábět reakcí epichlorhydrinu přímo se sekundárním aminem, jako je di-n-butylamin, a pak reakcí produktu s primárním hydroxyaminem; jako je ethanolamin.

Vytváření rozpustnosti epoxidových pryskyřic je popsáno v britských patentech číslo 1 129 005, č. 1 103 325 a č. 1 057 292. Materiály popsané v těchto patentových spisech, vyráběné reakcí epoxidové pryskyřice s aminem, jsou vhodné pro použití jako filmotvorný materiál tohoto vynálezu. Dává se přednost použití materiálu vytvořeného reakcí epoxidových sloučenin toho typu, který je popsán ve výše uvedených patentových spisech, a sekundárních aminů, přičemž se reakce provádí tak, aby se zajistilo, že je tato reakce v podstatě kompletní a žádné epoxyskupiny nemohou být zjištěny standardními analytickými postupy. Jiné filmotvorné materiály zahrnují vícesytné alkoholy, jako jsou polyvinylalkoholy nebo zčásti hydrolyzované polyvinylacetáty.

Ve výhodných provedeních vynálezu, jak je uvedeno výše, ester hydroxysubstituované karboxylové skupiny obsahuje alespoň jednu volnou, to jest nereagovanou hydroxylovou skupinu navíc k esterifikované skupině, čímž se podporuje rozpustnost esteru ve vodě. Má se za to, že volná hydroxylová skupina je také schopna reagovat se zesíťovacím činidlem, čímž se váže ester k materiálu tvořícímu ve vodě rozpustný film a tím se zvýší zadržování esteru v povlaku. Zesíťovací činidlo se dále volí tak, aby také působilo k zesíťování filmotvorného materiálu pomocí hydroxylových skupin v materiálu tvořícím film, aby se vytvořil zčásti nebo plně vytvrzený trojrozměrný film s termosetickými vlastnostmi.

Vhodnými kyselinami jsou aromatické trihydroxykarboxylové kyseliny, jako je kyselina gallová a různé dihydroxybenzoové kyseliny.

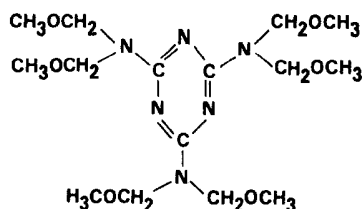
Jako esterifikační alkohol se používá alespoň dvojsytný alkohol a výhodně vícesytný alkohol, aby ester byl výhodně vytvořen s volnou hydroxylovou skupinou, jak je výše uvedeno, a byla umožněna reakce se zesíťovacím činidlem. Vhodné esterifikační alkoholy zahrnují alkoholy s molekulární hmotností alespoň 62, to jest ethylenglykol nebo různé polyethylen-glykoly, ale je vhodné se vyvarovat použití alkoholů s relativně vysokou molekulovou hmotností, poněvadž se relativní podíl aktivních míst pro zesíťování se vzrůstající molekulovou hmotností zmenšuje. Dává se přednost použití polyethylenglykolů s molekulovou hmotností pod 600. Mohou být použity i jiné sloučeniny, jako pentaerytритol, cukry, škroby, celulózy a polyvinylalkoholy.

V některých případech může být filmotvorným materiálem a) alkohol, b), kterým je esterifikována aromatická karboxylová kyselina, takže složky (a) a (b) se sloučí. Například to může být případ, kdy je filmotvorným materiálem polyvinylalkohol, který je esterifikován trihydroxy nebo dihydroxy substituovanou aromatickou karboxylovou kyselinou například kyselinou gallovou, čímž se vytvoří ve vodě rozpustný ester.

Pokud jde o zesíťovací činidlo, dává se přednost použití aminoplastu, to jest materiálu, který má jeden nebo více melaminových kruhů substituovaných buď methylolovou, nebo esterifikovanou methylolovou skupinou na melaminovém kruhu nebo kruzích. V případě esterifikovaných hydroxymethylolových skupin roste rychlost reakce s růstem těkavosti použitého alkoholu, takže methanolestery budou reagovat rychleji, než například n-butanolestery.

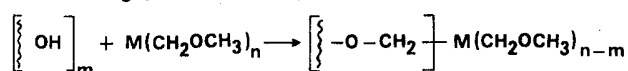
Poněvadž je třeba ve většině případů rychlého vytvrzení, dává se přednost použití derivátu methanolu a mezi dostupnými vhodnými komerčními materiály jsou "Cymel 300" a "Resimene 730".

Cymel 300 má dále uvedenou strukturu:

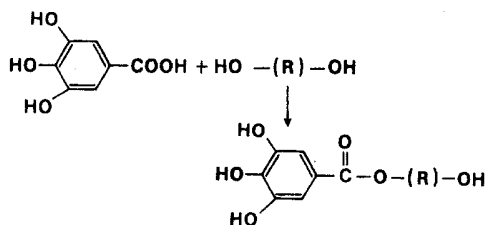


Resimene 730 má, jak se předpokládá, podobnou strukturu, ale některé z aminoskupin v molekule jsou nesubstituovány a podíl hydroxymethylových skupin není esterifikován, a tudíž toto síťovací činidlo je možná reaktivnější. Bylo zjištěno, že pro účely vynálezu tento rozdíl reaktivity nemá žádný význam a že tyto materiály jsou ve směsích podle vynálezu zaměnitelné.

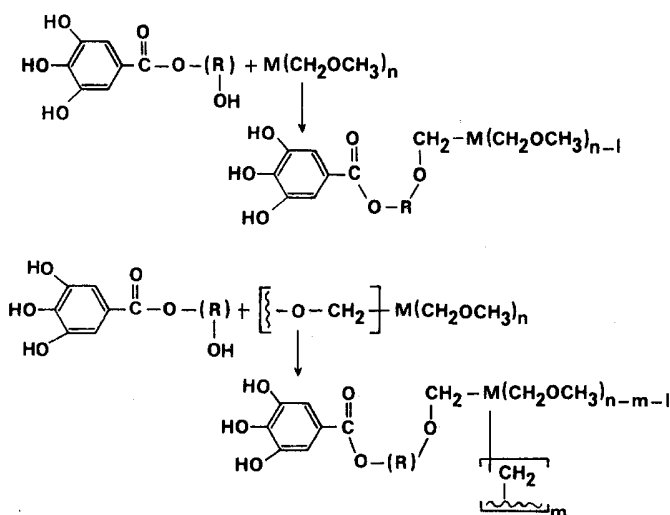
Má se za to, že chemické reakce, které se uskutečňují pro vytvoření pryskyřice s termosetickými vlastnostmi a pro chemické vreakování esteru do pryskyřičného systému mohou být představeny následujícími reakčními schématy, v nichž je aminoplastové síťovací činidlo vyjádřeno jako $M(CH_2OCH_3)_n$.



Když je hydroxysubstituovanou karboxylovou kyselinou kyselina gallová, tvorba esteru může být vyjádřena jako



kde R je alkylový řetězec, přičemž počet uhlíkových atomů v řetězci je jakékoli číslo od 2 do horní hranice závislé na stupni polymerace. Možné reakce mezi esterem kyseliny gallové a aminoplastem jsou



Má se zato, že působení alkalického prostředí buď vyvolá uvolnění esteru z filmu a pak po zmydelnění uvolnění volné kyseliny, nebo uvolnění volné kyseliny přímo. Ovšem žádná teorie, jejíž podstata je správná, neobjasní, že zadržování esteru v povlaku při zesíťování filmotvorné látky zvýší celkový účinek esteru na trvanlivost pravděpodobně řízením nebo omezením jeho uvolnění do vodné cementové základní hmoty.

Bylo zjištěno, že při použití stejného složení skla se pevnost zvýší jednak jednoduchou aplikací volné kyseliny na vlákno, jednak použitím stejné kyseliny jako ester aplikovaný na vlákno a ještě dále zadržením esteru v povlaku způsobem podle vynálezu.

Pro nanášení na kontinuální skleněná vlákna kromě podstatných výše popsaných složek může lubrikační směs obsahovat tam, kde je třeba jiné látky k vytvoření vhodné lubrikace. Jiné normálně přítomné složky ve složení lubrikace zahrnují silany, které pomáhají vázat filmotvornou látku k povrchu skla, a lubrikační mazadla k mazání povrchu skla. Britský patentový spis č. 1 057 292 na str. 1, řádka 23, až str. 2, řádka 20, uvádí přísné podmínky, které musí vydržet lubrikace tohoto druhu, a je jasné, že je možné použít různá aditiva k přípravě vhodné lubrikace.

Bylo zjištěno, že není žádná obtíž při návrhu složení lubrikační směsi, která může být uvedena do provozu na výrobu kontinuálních vláken při bezpečných podmínkách z výtokové misky, přičemž se ve směsi využívají filmotvorné materiály, estery a síťovací činidla, jak bylo výše popsáno. Nebyl proveden žádný pokus k prozkoumání různých permutací a kombinací dalších složek, které mohou být přidány.

Následující konkrétní příklady objasňují vynález. Pokud není uvedeno jinak, znamenají procenta uvedená v příkladech koncentraci hmotnostní.

P ř í k l a d 1

Aby se demonstrovalo to, že zlepšení vytvořená povlékáním skleněných vláken podle vynálezu jsou způsobena použitím kombinace filmotvorného materiálu, esteru a zesíťovacího činidla a nezískají se jen s jednou nebo dvěma složkami, byla provedena série srovnávacích zkoušek, jak je dále popsáno.

Bylo připraveno osm lubrikací na základě následujícího obecného předpisu:

	%
filmotvorná pryskyřice	5
ester	10
Silan A187 (gamma-glycidoxypropyltriethoxyethoxysilan), použitý zde jako vazebné činidlo	0,5
Arquad 12/50 (kvartérní amoniumchlorid), použitý zde jako kationaktivní smáčecí činidlo	0,5
zesíťovací činidlo	2,0
kyselina octová k nastavení pH na 4 až 4,5	
voda k doplnění do 100 %	

Lubrikace I (žádný ester ani zesíťovací činidlo)

Byl to známý typ lubrikační směsi, přičemž ester a zesíťovací činidlo byly vynechány z výše uvedeného předpisu. Filmotvorná pryskyřice byla vytvořena reakcí diglycidyletheru bisfenolu A s ethanolaminem, aby byla ve vodě rozpustná.

Lubrikace II (žádné zesíťovací činidlo)

Filmotvorná pryskyřice byla v tomto případě stejná jako u lubrikace I. Esterem byl ethylenglykolester kyseliny gallové. Znovu nebylo začleněno žádné zesíťovací činidlo. Ester byl vyroben smísením 1 molu ethylenglykolu a 0,5 molu kyseliny gallové, načež následoval přídavek katalytického množství (0,008 molu) toluen-4-sulfonové kyseliny. Směs pak byla pomalu zahřívána na teplotu 160 °C a reakční voda byla odstraňována pomocí Deanova a Starkova odlučovače. Zahřívání pokračovalo, dokud neproběhla esterifikace do bodu, kde měl produkt obsah volné kyseliny 5 až 8 %. Molární poměr kyseliny k alkoholu byl zvolen tak, aby se mohl především tvořit monosubstituovaný ester.

Lubrikace III (žádný ester)

Tato lubrikace byla stejná, jako lubrikace I, ale v tomto případě bylo přidáno zesíťovací činidlo. Byl to výše uvedený aminoplast, dostupný pod ochrannou známkou Resimie 730.

Lubrikace IV

Tato lubrikace byla stejná jako lubrikace 3, s výjimkou toho, že stejný ester, jako byl začleněn v lubrikaci II, byl použit znovu v tomto předpisu. Lubrikace IV souhlasila tedy s provedením tohoto vynálezu.

Lubrikace V (žádný ester)

Tato lubrikace byla stejná jako lubrikace III, s výjimkou toho, že zesíťovacím činidlem byl aminoplast uvedený výše, dostupný pod ochrannou známkou Cymel 300.

Lubrikace VI

Tato lubrikace se lišila od lubrikace V pouze v tom, že byl použit stejný ester jako v lubrikacích II a IV. Lubrikace VI byla tedy jako lubrikace IV, nehledě na použití rozdílného síťovacího činidla, a byla v souladu s vynálezem.

Lubrikace VII

Tato lubrikace byla stejná jako lubrikace VI, s výjimkou toho, že použitým esterem byl glycerolester kyseliny gallové, vyrobený smísením 1 molu glycerolu a 3 molů kyseliny gallové. Příprava byla prováděna stejným způsobem, jako bylo popsáno pro ethylenglykolester kyseliny gallové u lubrikace II.

Lubrikace VIII

Tato lubrikace byla stejná jako lubrikace VI, s výjimkou toho, že použitým esterem byl polyethylenglykolester kyseliny gallové, vyrobený za použití polyethylenglykolu. Ester měl molekulovou hmotnost 300 a molární poměr kyseliny k alkoholu byl 1:1. Jinak příprava esteru probíhala stejně jako postup popsáný pro lubrikaci II.

Každá lubrikace byla použita pro povlákání pramenů vláken v podstatě alkalizodorného, kysličník zirkoničitý, obsahující skla, které má následující molární složení:

kysličník křemičitý SiO_2	69 %
kysličník zirkoničitý ZrO_2	9 %
kysličník sodný Na_2O	15,5 %
kysličník vápenatý CaO	6,5 %

Nános lubrikace na pramenech byl řádově 2 %. Rozdílně povlečené prameny byly pak vysušeny při teplotě 130 °C, čímž došlo k zesíťování ve filmotvorném materiálu a mezi esterem a filmotvorným materiálem tam, kde bylo přítomno zesíťovací činidlo. Střední část každého povlečeného pramene byla pak uzavřena do bloku obyčejného portlandského cementu v pastovitém stavu, který pak byl ponechán tvrdnout 1 den při 100% relativní vlhkosti a pak byl udržován 28 dní ve vodě při teplotě 50 °C, aby se vytvořil účinek zrychleného stárnutí. Byla měřena pevnost v tahu pramene po lubrikování a pevnost v tahu uzavřené části po uskladnění. Výsledky těchto pevnostních měření v MPa jsou uvedeny v tab. 1.

Vzhledem k rozdílům ve složení lubrikace a výslednému rozdílnému stupni mechanického poškození vyvolaného během přípravy pramenů pro zkoušku je obtížné dosáhnout stejné výchozí hodnoty pro účely srovnání. Je vyzkoušeno při užívání této zkoušky, že konečná hodnota po ponoření při teplotě 50 °C není ovlivněna ve velké míře počáteční výchozí hodnotou. Je vždy důležité spoléhat se na relativní provedení v určité sérii zkoušek, spíše než na srovnání absolutních hodnot jedné zkoušky vůči další.

T a b u l k a 1

	pevnost v tahu (MPa)	
	začátek	po 28 dnech ponoření při 50 °C
lubrikace I	1 450	597
lubrikace II	1 400	655
lubrikace III	1 381	556
lubrikace IV	1 480	926
lubrikace V	1 546	474
lubrikace VI	1 540	785
lubrikace VII	1 474	867
lubrikace VIII	1 341	906

Je zřejmé, že konečné hodnoty v případě lubrikací I, III a V, které neobsahují žádný ester v předpisu, jsou téhož řádu. Přídavek esteru ve všech případech dává zlepšené konečné hodnoty, jak je vidět u lubrikací II, IV, VI, VII a VIII. V případě lubrikací IV, VI, VII a VIII vytvořilo působení síťovacího činidla další zlepšení vzhledem k lubrikaci II. Navíc je jasné zřetelné při přímém srovnání lubrikací, které se jen liší přítomností esteru, že zlepšení je způsobeno esterem, to jest srovnáním I s II, III s IV a V s VI.

P ř í k l a d 2

Byly provedeny zkoušky stejným způsobem jako v příkladu 1 ke zjištění účinků rozdílné filmotvorné pryskyřice a rozdílných množství lubrikace zachycené na prameni vláken. Pro některé lubrikace byla také zjišťována oblast vytvrzování nebo sušení z hlediska teplot. Použité lubrikace byly následující:

Lubrikace IX

	%
Pryskyřice jako v příkl. I (viz lubrikaci I)	5
etylenglykolester kyseliny gallové (jako u lubrikace II)	10
silan A187 - vazebné činidlo	0,5
Arquad 12/50-kationaktivní smáčecí činidlo	0,5
Cymel 300 - zesíťovací činidlo	2,0
kyselina octová	2,0
voda do 100 %	

Lubrikace X

Tato lubrikace byla stejná jako lubrikace IX, s výjimkou toho, že použitou pryskyřicí byl reakční produkt propylenglykoldiglycidyletheru a ethanolaminu, přičemž tyto dva materiály zreagovaly a byla získána ve vodě rozpustná pryskyřice.

Lubrikace IV

Je popsána v příkladu 1.

Získané výsledky jsou následující:

lubrikace zkouška č.	% zachycení	teplota su- šení (tvrzení) °C	začátek	pevnost v tahu (MPa)	
				po 28 dnech při 50 °C	po 56 dnech při 50 °C
1	3	120	1 070	889	
2	1,5	130	1 071	866	
1	0,8	130	904		647
2	0,8	vysušení VF	760		588
3	0,8	vysušení VF	827		556
4	2,0	130	1 071	866	742
1	2,0	120	1 141	747	
2	1,8	160	1 171	628	
3	2,0	130	1 000	808	
4	3,3	120	1 193	731	
5	9,3	120	1 345	927	
6	11,3	120	1 571	873	
7	1,9	105	1 071	682	
8	2,2	130	1 156	864	
9	1,4	190	932	589	

Údaj "vysušení VF" označuje, že lubrikace byla vysušena a vytvrzena vysokofrekvenčním zahříváním, přičemž účinná teplota byla alespoň 120 °C. Je zřejmé, že udržování pevnosti ve vodě při teplotě 50 °C bylo ovlivněno množstvím nánosu lubrikace. Při kontinuálním tažení skleněných vláken je obtížné u těchto lubrikací překročit nános 3 %. Aby se dosáhlo vyšších hodnot při použití lubrikace IV, zkoušky 5 a 6, bylo nutné použít překrývací technologii. Je také zřejmé, že pevnosti měřené po 28 dnech při teplotě 50 °C jsou stejného řádu jako pevnosti získané po 28 dnech v příkladu 1, na rozdíl od odchylek u výchozích pevností.

P ř í k l a d 3

Skleněnými vlákny vyztužené cementové kompozitní desky byly vyrobeny pomocí postřikového a odvodňovacího způsobu, při němž cement a sekaná skleněná vlákna byla nastříkována do formy a tato hmota byla odvodněna sáním. Použité pojivo bylo následující:

rychletvrdnoucí portlandský cement	30
písek	10
voda	15

Konečný poměr vody k cementu v hotové desce byl nastaven na 0,3 a obsah skla byl 5 %

$$\left(\begin{array}{l} \text{na základě hmotnost suchého skla} \\ \text{podílu:} \end{array} \frac{\quad}{\text{hmotnost pevných látek + vody}} \right)$$

Použitá skleněná vlákna měla složení, které bylo uvedeno výše, a byla lubrikována lubrikací X z příkladu 2. Každá deska byla rozřezána na části o velikosti 150 x 50 mm a tloušťce 8 mm a tyto části byly vytvrzovány po dobu 1 dne při 100% relativní vlhkosti a pak 6 dní ve vodě při teplotě 120 °C. Pak byly uskladněny ve vodě při teplotě 150 °C a zkoušeny v různých intervalech až do 3 měsíců. Pevnost v ohybu (PO) a rázová houževnatost (RH) byly měřeny následovně (PO v MPa, RH v N.mm/mm²).

Je zřejmé, že u zrychleného zkoušení po srovnatelně dlouhou periodu, rovného mnoha roků služby, desky obsahující vlákna povlečená podle vynálezu vykazovaly význačné zlepšení jak v pevnosti ohybu, tak v rázové houževnatosti oproti kontrolním vzorkům.

zkouška		začá- tek	14 dní	28 dní	56 dní	3 měsí- ce
lubrikace X	1-PO	33,3	32,6	30,4	23,9	-
	RH	28,3	15,4	12,7	9,9	-
	2-PO	36,4	32,5	28,8	23,0	19,1
	RH	22,0	14,8	10,8	7,7	6,0
kontrola (lubrikace I)	PO	38,1	19,4	16,8	15,4	13,6
	RH	28,5	5,6	3,3	2,0	2,0

P ř í k l a d 4

Skleněnými vlákny vyztužené cementové kompozitní desky byly vyrobeny pomocí postřikovací a odvodňovací metody, při níž cement a sekané pramence vláken byly nastříkány do formy a odvodněny sáním. Použitým cementem byl supersíranový cement

supersíranový cement	30
voda	13,5

Konečný poměr voda/cement v konečné desce byl 0,26 a obsah skla 5 % (vztaheno na podíl hmotnosti suchého skla a hmotnosti pevných látek a vody). Použitá skleněná vlákna měla výše uvedené složení a byla lubrikována lubrikací X z příkladu 2. Každá deska byla rozřezána do částí o velikosti 150 x 50 mm a tloušťce 8 mm a části byly tvrzeny po dobu 1 dne při 100% relativní vlhkosti, načež následovalo 28 dní ve vodě při teplotě 22 °C. Pak byly uskladněny ve vodě při teplotě 50 °C a zkoušeny v různých intervalech až do 3 měsíců. Pevnost v ohybu (PO) a rázová houževnatost (RH) byly změřeny následovně (PO v MPa, RH v N.mm/mm²).

zkouška		začátek	14 dní	28 dní	56 dní	3 měsíce
kontrola (žádný ochranný materiál)	PO	26,7	26,1	24,6	19,7	19,7
	RH	20,4	12,3	7,6	6,3	4,3
lubrikace X	PO	36,1	39,7	41,3	42,0	42,2
	RH	21,4	22,1	17,3	19,4	18,4

Tak bylo znovu zaznamenáno zlepšení u desek se skleněnými vlákny povlečenými podle vynálezu.

P ř í k l a d 5

Jak je uvedeno výše, další zlepšení trvanlivosti skleněných vláken v cementu bylo zjištěno tam, kde cement obsahuje reaktivní kysličník křemičitý ve formě pucelánového materiálu. Tento příklad ukazuje účinek použití podílu jemné moučky kysličníku křemičitého (dánský diatomit, obsahující 81,5 % hmotnosti kysličníku křemičitého SiO_2 o velikosti částic takové, že 50 % částic je menší než 30 mikrometrů a žádná není větší než 200 mikrometrů při určení Coulterovou počítací metodou), se stejným rychletvrdnoucím portlandským cementem, jaký byl použit v příkladu 3.

Byly vyrobeny pramence vláken z alkalivzdorného skla výše uvedeného složení, přičemž některé z nich byly povlečeny standardní polyvinylacetátovou (PVA) lubrikací a některé lubrikací X, jak je popsáno v příkladu 2. Střední části pramenců byly začleněny do bloků cementové pasty. Pro každý typ povlečeného pramence byly některé bloky ze 100 % portlandského cementu a některé z 80 % portlandského cementu a 20 % dánského diatomitu. Bloky byly udržovány po 2 měsíce ve vodě při teplotě 50 °C, aby se vytvořilo zrychlené stárnutí, a prameny byly pak zkoušeny na pevnosti v tahu.

Výsledky v MPa byly následující. Procentní hodnoty uvedené v závorkách označují zlepšení oproti vláknům lubrikovaným polyvinylacetátem ve 100% portlandském cementu.

	Rychletvrdnoucí portlandský cement 100 %	Rychletvrdnoucí portlandský cement 80 % dánský diatomit 20 %
lubrikované vlákno		
PVA	460	640 (39,1 %)
vlákno lubrikované lubrikací X	570 (23,9 %)	920 (100 %)

Zlepšení vytvořené použitím lubrikace X v cementu, který obsahuje 20 % křemičité moučky, je tedy větší, než je součet zlepšení nalezených při použití lubrikace X ve 100% portlandském cementu nebo při použití 20 % křemičité moučky v cementu u konvenčně lubrikovaných vláken, což ukazuje synergický účinek mezi lubrikační směsí podle vynálezu a křemičitou moučkou.

P ř í k l a d 6

Další výzkumy ve stejné linii jako v příkladu 5 byly provedeny za použití téhož rychletvrdnoucího portlandského cementu s různými množstvími pucelánového práškovitého látavého popílku (PFA) a křemičité moučky ve formě dánského diatomitu (Damolin), jak bylo výše popsáno, a křemičité moučky prodávané pod ochranným názvem ELKEM, která sestává z 96,7 % hmotnosti kysličníku křemičitého SiO_2 o velikosti částic takové, že 50 % je menší než 30 mikrometrů a žádné nejsou větší než 110 mikrometrů při určení Coulterovou počítací metodou. Pramence těchto skleněných vláken jako dříve byly lubrikovány třemi rozdílnými lubrikacemi pro srovnání, a to (1) konvenční PVA lubrikací, (2) lubrikací, jak je popsána v britském patentovém spisu č. 146 5059, obsahující pyrogallol jako ochrannou látku, dispergovaný v nosiči, a (3) lubrikací X, jak bylo výše popsáno.

Pevnost v tahu pramenců byla měřena po různých dobách s následujícími výsledky:

základní hmota	povlak lubr.	pevnost v tahu (MPa)		
		období ve vodě při 50 °C (měsíce)		
		0	1	2
100 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 200	530	460
	Pyrogallol	1 120	670	560
	lubrik. X	1 190	750	570
60 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 290	670	530
	Pyrogallol	1 210	840	780
40 % pucolan PFA	lubrik. X	1 350	980	840
90 % rychletvrdnoucí portlandský cement	lubrik. X	1 220	1 070	720
10 % dánský diatomit				
80 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 120	790	640
20 % dánský diatomit	lubrik. X	1 230	1 080	920
60 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 140	1 060	830
40 % dánský diatomit	lubrik. X	1 180	1 240	1 030
90 % rychletvrdnoucí portlandský cement	lubrik. X	1 420	920	730
10 % Elkem moučka				
80 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 160	720	560
20 % Elkem moučka	lubrik. X	1 420	1 040	850
60 % rychletvrdnoucí portlandský cement	PVA	1 080	980	940
40 % Elkem moučka	lubrik. X	1 330	1 260	1 230

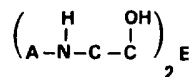
Tyto výsledky potvrzují další zlepšení trvanlivosti, dosažené použitím lubrikační směsi podle vynálezu u cementu obsahujícího 10 až 40 % reaktivního kysličníku křemičitého.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

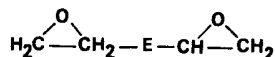
1. Směs k povlékání sklěněných vláken k jejich ochraně před poškozením v alkalickém prostředí, například v základní hmotě z portlandského cementu, kterážto směs obsahuje vodný roztok obsahující ve vodě rozpustný filmotvorný materiál ve hmotnostní koncentraci od 1 do 10 %, vyznačená tím, že filmotvorný materiál má v molekule volné alifatickohydroxylové skupiny, to jest primární, sekundární nebo terciární hydroxylové skupiny, a směs dále obsahuje ve hmotnostní koncentraci od 5 do 15 % ve vodě rozpustný ester vytvořený reakcí trihydroxy nebo dihydroxy-substituované aromatické karboxylové kyseliny s alkoholem majícím v molekule alespoň dvě hydroxylové skupiny a ve hmotnostní koncentraci od 1 do 5 % zesíťovací činidlo, a vodu až do 100 % celkové hmotnostní koncentrace po připuštění některých volitelných přísad, jejichž celková hmotnostní koncentrace, jsou-li přítomny, je od 3 do 10 %.

2. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že ester má alespoň jednu volnou, to jest nezreagovanou alifatickohydroxylovou skupinu, to jest primární, sekundární nebo terciární hydroxylovou skupinu v molekule.

3. Směs podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že filmotvorný materiál je epoxidová sloučenina obecného vzorce

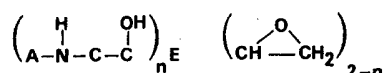


kde A je hlavní část sekundárního aminu obecného vzorce ANH a E je hlavní část epoxysloučeniny obecného vzorce

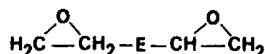


který byl zreagován s aminem ANH v molárním poměru 1:2 k vytvoření epoxidové sloučeniny.

4. Směs podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že filmotvorný materiál je epoxidová sloučenina obecného vzorce



kde A je hlavní část sekundárního aminu obecného vzorce ANH a E je hlavní část epoxysloučeniny obecného vzorce



která byla zreagována s aminem ANH v molárním poměru 1:n k vytvoření epoxidové sloučeniny, přičemž n je číslo mezi 1 a 2.

5. Směs podle bodu 3 nebo 4, vyznačená tím, že epoxidová sloučenina je produkt reakce 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanu s epichlorhydrinem.

6. Směs podle bodu 3, 4 nebo 5, vyznačená tím, že sekundární amin je diethanolamin, morfolin, piperidin nebo pyrrol.

7. Směs podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že filmotvorný materiál je produktem reakce epichlorhydrinu se sekundárním aminem a následující reakce produktu s primárním hydroxyaminem, například ethanolaminem.

8. Směs podle bodu 4, vyznačená tím, že epoxysloučenina je diglycidylether 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanu a amin je ethanolamin, které byly zreagovány k vytvoření ve vodě rozpustné pryskyřice.

9. Směs podle bodu 4, vyznačená tím, že epoxysloučenina je propylenglykoldiglycidylether a amin je ethanolamin, které byly zreagovány k vytvoření ve vodě rozpustné pryskyřice.

10. Směs podle bodů 1 až 9, vyznačená tím, že ester je ester kyseliny gallové.

11. Směs podle bodů 1 až 9, vyznačená tím, že ester je ester kyseliny dihydroxybenzové.

12. Směs podle bodu 10 nebo 11, vyznačená tím, že esterifikující alkohol je ethylen-glykol, glycerol nebo polyethylenglykol o molekulové hmotnosti nejvýše 600.

13. Směs podle kteréhokoli z bodů 1 až 12, vyznačená tím, že zesíťovací činidlo je aminoplast, který má alespoň jeden melaminový kruh a je substituován hydroxymethylem CH_2OH nebo/a esterifikovanými hydroxymethylskupinami.

14. Směs podle bodu 13, vyznačená tím, že esterifikované hydroxymethylolové skupiny jsou esterifikovány methanolem.