

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

255390

[11]

[B1]

[51] Int. Cl.
C 03 C 25/02

(22) Prihlášené 10 07 86

(21) [PV 5261-86.D]

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

[75]

Autor vynálezu

FORRÓ JURAJ ing., FLOROVICH STANISLAV ing., JANIGOVÁ RUŽENA,
TRNAVA

(54) Polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien

1

2

Vodné kompozície obsahujú 0,5 až 5 % hmotnosti sušiny polyuretánovej emulzie, 0,02 až 1 % hmotnosti aromatických disilánov na báze reakčných produktov epoxidovej živice s amínosilánom a 0,02 až 1 % hmotnosti kyseliny octovej alebo mravčej. Prípadne prídavkom známych amínosilánov, mazadiel, zmáčadiel a antistatik možno regulovať podľa potreby textilne vlastností vlákien.

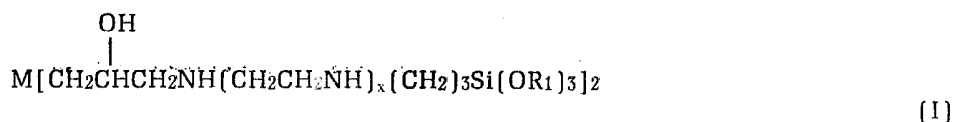
Vynález sa týka polyuretanových lubrikácií na úpravu sklenených vlákien.

Polyuretanové emulzie našli široké priemyselné uplatnenie k výrobe lubrikačných kompozícií na úpravu sklenených vlákien, používaných ako výstuž plastov, kaučukov a v stavebníctve. Hlavné uplatnenie takto upravených vlákien je ako výstuž polyamidov [NSR patenty číslo 1 922 441, 2 300 368, 2 426 654, 2 426 657], termoplastických polyesterov [NSR pat. č. 2 426 656] a polykarbonátov [NSR pat. č. 2 426 655]. Ako väzbové prostriedky sa používajú rôzne organokremičité zlúčeniny, hlavne amínosilany ako 3-amínopropyltriethoxysilan a epoxysilany ako 3-glycidoxypropyltrimetoxysilan. Ako mazadlá či zmáčadla sa používajú hlavne rôzne tenzidy na báze oxyalkylénových derivátov, ako oxyetylované mastné kyseliny, alkoholy, alkyfenoly a pod. Zlepšenie vlastností je možné doceliť prídavkom epoxidových živíc, hlavne na báze bisfenolov buď vo forme emulzií, alebo reakčných produktov na ich báze (USA pat. č. 3 814 592, britský pat. č. 1 522 148). V prípade použitia emulzií epoxidových živíc, tieto pokiaľ v lubrikácii nie sú tvrdidlá pôsobia ako plastifikátor polyuretanových emulzií. Z týchto dôvodov pokiaľ nedôjde k

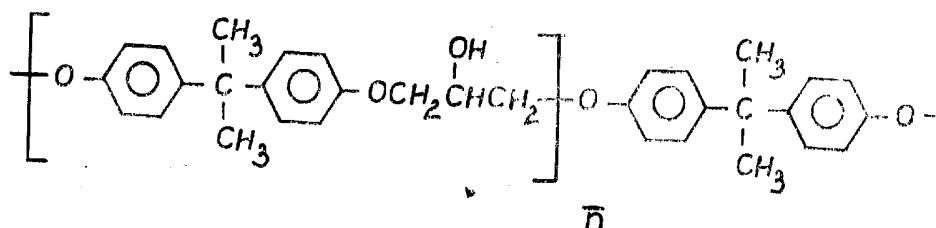
zosieteniu epoxidovej živice sú vlákna takto upravené zvlášť k výrobe tkanín a rovingov. Toxicita epoxidových živíc, hlavne v styku s pokožkou, je známa a práve v styku pokožky pri manipulácii a používaní lubrikácií je sa ťažko vyvarovať. Krátky styk s pokožkou zvyčajne nie je škodlivý, no pri častejšom pôsobení dochádza u citlivých osôb k vzniku akútnych ekzémov na miestach priameho pôsobenia. Tieto kontaktné dermatózy často potom spôsobujú alergickú precitlivosť osôb, čo spôsobuje, že pracovníci musia byť prevedení na iné pracovisko alebo nesmú prichádzať do priameho styku so zložkami, ktoré u nich spôsobili vznik ekzémov. Tieto problémy je možné odstrániť použitím reakčných produktov na báze epoxidových živíc zreagovaním epoxidových skupín, ktoré sú nositeľom toxických účinkov. Aj keď je možné pripraviť tuhé produkty na báze epoxidov tieto majú termoplastický charakter.

Uvedené problémy je možné účinne riešiť za použitia lubrikácií podľa vynálezu.

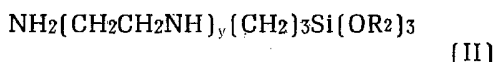
Vynález popisuje polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien zložené z 0,5 až 5 % hmotnosti sušiny polyuretanovej emulzie, 0,02 až 1 % hmotnosti aromatických disilanov obecného vzorca I



kde predstavuje x celé číslo 0 alebo 1, R₁ metyl alebo etyl, M zbytok o štruktúre



n 0 až 1, 0,02 až 1 % hmotnosti kyseliny mravčej alebo octovej a zbytok do 100 % hmotnosti vody. Zlepšenie mechanických vlastností, hlavne polyamidov vystužených vláknom upravených lubrikáciou podľa vynálezu je možné doceliť prídavkom amínosilanov obecného vzorca II



kde y je celé číslo 0 alebo 1, R₂ je metyl alebo etyl v množstve 0,02 až 0,6 % hmotnosti. V prípade potreby pre prispôbenie sa technológii spracovania vlákien a technológii výroby vystužených plastov je možné regulovať vlastnosti lubrikácií a vlákien prídavkom 0,05 až 2 % hmotnosti aspoň jed-

nej prísady zo skupiny mazadiel, zmáčadiel, antistatik. V závislosti od aplikačného použitia vlákien je možné ich polaritu meniť podľa požiadavky prídavkom 0,5 až 4,5 % hmotnosti sušiny emulzie polymérov na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov ako vinylacetát, styrén, etylén, kyselina akrylová či metakrylová a ich estery.

Aromatické disilany na báze epoxidových živíc výrazne zvyšujú tuhosť a ostrosť vlákien, ktorá je výhodná pre ich spracovanie na sekané vlákna, spravidla na dĺžku 3 až 12 mm. V kyslom prostredí za použitia kyseliny mravčej tvoria stabilné roztoky. Sú pripraviteľné reakciou epoxidovej živice na báze dianu s amínosilanom ako 3-amínopropyltriethoxysilan alebo 3-(2-aminoetyl)amínopropyltrimetoxysilan. K zosieteniu týchto produktov nie sú potrebné tvrdidlá ako

v prípade epoxidových živíc, ale len voda, ktorá je obsiahnutá v lubrikácii.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Do kotla s miešadlom sa pridá 200 g kyseliny octovej a 30 l vody. Za miešania sa pridá 60 g 3-amínopropyltrimetoxysilanu a 140 g aromatického disilanu uvedeného obecného vzorca, kde x je 0, R_1 etyl, o priemernej molekulovej hmotnosti 822. Po rozpustení sa pridá 200 g mazadla zloženého z 15,9 % hmotnosti amínoamidu kyseliny olejovej a dietyléntriáminu, 3,7 % hmotnosti kyseliny olejovej, 4,4 % hmotnosti kyseliny octovej, 6,0 % hmotnosti oxyetylovaných mastných kyselín kokosového oleja s 10 mólmí etylénoxidu a 70 % hmotnosti vody. Kompozícia sa zriedi vodou na objem 60 l, pridá 6 kg polyuretanovej emulzie (sušina 33 % hmotnosti) a doplní vodou na objem 100 l. Pripravená lubrikácia má pH 4,4, povrchové napätie pri 20 °C 35 mN · m⁻¹. Vlákna upravené touto lubrikáciou sú vhodné k výrobe rovinových cievok používaných ako výstuž termoplastov, hlavne polyamidu.

Príklad 2

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v

Tabuľka

lubrikácia podľa príkladu	1	2	3	4
sypná hmotnosť (kg · m ⁻³)	0,29	0,29	0,32	0,26

Príklad 5

K 1 l vody sa pridalo 15 g kyseliny octovej, 12,5 g 3-(2-amínoetyl)amínopropyltrimetoxysilanu a 12,5 g aromatického disilanu uvedeného obecného vzorca, kde x je 1, R_1 metyl, o priemernej molekulovej hmotnosti 824. Po rozmiešaní sa pridalo 750 g polyuretanovej emulzie (sušina 33 % hmotnosti) a kompozícia doplnila sa vodou na objem 5 l. Pripravená lubrikácia je vhodná k úprave vlákien spracovávaných sekaním za použitia sekačiek s elektrostatickým neutralizátorom.

Príklad 6

Zloženie lubrikácie ako v príklade 5, s tým rozdielom, že sa k nej pridalo 20 g an-

príklade 1, s tým rozdielom, že ako väzbový prostriedok sa použije 200 g samotného aromatického disilanu.

Príklad 3

Lubrikácia sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že ako väzbový prostriedok sa použije 100 g 3-(2-amínoetyl)amínopropyltrimetoxysilanu a 100 g aromatického disilanu uvedeného obecného vzorca, kde x je 1, R_1 metyl, o priemernej molekulovej hmotnosti 824.

Príklad 4

Pre porovnanie bola pripravená lubrikácia ako v príklade 1, za použitia známeho väzbového prostriedku, t. j. 200 g 3-amínopropyltrimetoxysilanu. Lubrikácie podľa príkladov 1 až 4 sa použili na úpravu sklenených vlákien, ktorých prameň sa skladal zo 200 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke 15 mikrometrov. Po vysušení vlákien pri 125 °C po dobu 6 h, sa vplyv silov na vlastnosti vlákien vyhodnotil stanovením sypnej hmotnosti po ich posekaní na dĺžku 6 mm. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke.

tistického činidla na báze 3-bis(2-hydroxyetylaminó)2-hydroxypropylesterov mastných kyselín kokosového oleja.

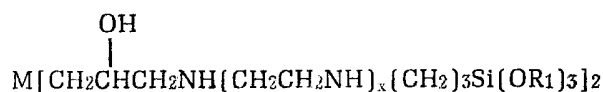
Príklad 7

Zloženie lubrikácie ako v príklade 3, s tým rozdielom, že sa k nej pridalo 3 kg emulzie kopolyméru vinylacetát-vinylchlorid. Úprava vykazuje dobré textilné vlastnosti a vlákno upravené touto zmesou je možné spracovávať do rôznych foriem. Použitie aromatických disilanov podľa vynálezu okrem kladného vplyvu na textilné vlastnosti vlákien umožňuje aj znižovať vlastné náklady pri výrobe týchto kompozícií, nakoľko organokremičité zlúčeniny predstavujú cenové najnákladnejšiu položku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

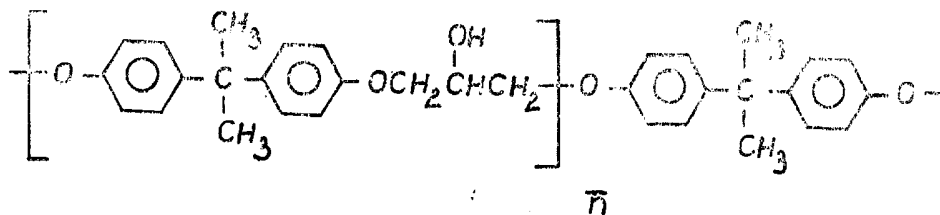
1. Polyuretanové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien, vyznačujúce sa tým, že sú zložené z 0,5 až 5 % hmotnosti sušiny

polyuretanovej emulzie, 0,02 až 1 % hmotnosti aromatických disilanov obecného vzorca I



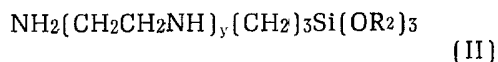
(I)

kde predstavuje x celé číslo 0 alebo 1, R₁ metyl alebo etyl, M zbytok o štruktúre



$\bar{n}$ 0 až 1, 0,02 až 1 % hmotnosti kyseliny mravčej alebo octovej a zbytok do 100 % hmotnosti vody.

2. Polyuretanové lubrikácie podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že obsahujú amínosilany obecného vzorca II



kde y je celé číslo 0 alebo 1, R₂ je metyl alebo etyl v množstve 0,02 až 0,6 % hmotnosti.

3. Polyuretanové lubrikácie podľa bodov 1 a 2, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,05 až 2 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny mazadiel, zmáčadiel, antistatík.

4. Polyuretanové lubrikácie podľa bodov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,5 až 4,5 % hmotnosti emulzie sušiny polymérov na báze vinylických a/alebo olefinických monomérov, ako vinylacetát, styrén, etylén, kyselina akrylová či metakrylová a ich estery.