

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

[22] Prihlásené 20 02 85
[21] [PV 1178-85]

[40] Zverejnené 31 08 85

[45] Vydané 15 11 87

242337
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 03 C 25/02

[75]

Autor vynálezu

MIŠKOLCI ANTON prom. chem.; MATULA JOZEF; FORRÓ JURAJ ing.;
FLOROVÍČ STANISLAV ing., TRNAVA

(54) Polyesterové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien

1

2

Riešenie popisuje lubrikácie na báze emulzií polyesterových živíc, metakrylsilanov a antistatik, mazadiel na báze masných kyselín, trietanolamínu, prípadne modifikovaných dikarboxylovými kyselinami, ktoré sú solubilizované kyselinou mravčou alebo octovou. Sklenené vlákna upravené lubrikáciou sú vhodné pre výstuž nenasýtených polyesterových živíc.

Vynález sa týka polyesterových lubrikácií na úpravu sklenených vlákien.

S neustálym rastom výroby skleneným vláknom vystužených plastov a s vývojom technológií výroby sklolaminátov je úzko spätý aj vývoj povrchových úprav sklenených vlákien. Použitím rôznych úprav možno vplývať nielen na technológiu spracovania vlákien, ale aj na mechanické, elektrické a optické vlastnosti sklolaminátu.

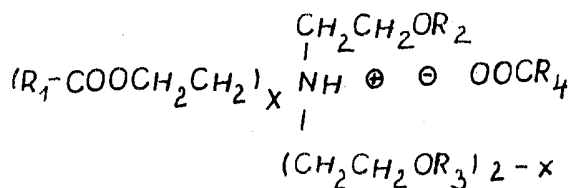
K úprave sklenených vlákien používaných ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc našli široké uplatnenie lubrikácie na báze emulzií nenasýtených živíc [Čs. pat. č. 109 169, Čs. aut. osved. č. 176 378, 220 282, NSR pat. č. 24 29 922, 25 57 073, USA pat. č. 3 715 233 a 4 067 835, brit. pat. č. 1 486 710, jap. pat. č. 52 33 237].

Praktický najväčší priemyselný význam majú emulzie nenasýtených polyesterov na báze 2,2-bis[4-hydroxyfenyl]propanu a jeho alkylloxidových derivátov. Zlepšenie adhézie sa dosahuje použitím rôznych nenasýtených väzbových prostriedkov, hlavne silanov. Antistatické vlastnosti sklenených vlákien sa zvyčajne zlepšujú použitím hydrofilných solí, hlavne chloridu lítneho. Spracovanie vlákien na požadovaný druh výstuže, hlavne roving, tkaninu a rohož je umožnené použitím rôznych mazadiel, predovšetkým zlúčenín kationického charakteru. Najčastejšie sa ako mazadlá používajú rôzne amínoamidy alebo imidazolény na báze mastných kyselín a alifatických polyamínov, solubilizované vo vode za použitia vo vode rozpustných kyselín, hlavne kyseliny octovej.

Zlepšenie spracovateľských vlastností sklenených vlákien, predovšetkým pri výrobe transparentných sklolaminátov, je možné doceliť použitím tzv. delených prameňov k výrobe pramencov, rovingov. Použitie tohto spôsobu však kladie vysoké nároky na textilné vlastnosti sklenených vlákien, t. j. na výber a množstvo mazadla použitého pri príprave lubrikácie. Mazadlá na báze amínoamidov alebo imidazolínov sú síce účinné, no možno ich používať len v obmedzených množstvách, z dôvodu, že v kombinácii s emulziami na báze nenasýtených polyesterov dochádza k reakcii in situ aktívneho vodíka mazadla s karboxylom polyesteru, čo má za následok sfarbenie sklenených vlákien a tým ich znehodnotenie.

Pri aplikačnom výskume sme zistili, že tieto problémy sa odstránia pri použití lubrikácií podľa vynálezu na úpravu sklenených vlákien.

Vynález popisuje polyesterové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien, pričom podstata vynálezu spočíva v tom, že lubrikácie sú zložené z 1 až 6 % hmotnosti sušiny emulzie na báze nenasýtených polyesterových živíc, 0,1 až 0,4 % hmotnosti hydrolyzovateľných 3-metakryloxypropyltrialkoxy silanov s 1 až 3 atómami uhlíka v alkokyskupine, 0,01 až 0,5 % hmotnosti esteramínov obecného vzorca



kde predstavuje

R₁ alkylový alebo alkenylový zbytok s 7 až 20 atómami uhlíka,

R₂, R₃ je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre —OCR₅COOH,

R₄ je atóm vodíka alebo metyl,

R₅ je dvojväzbová skupina 1,2-fenylén alebo vinylén a

x je 1 alebo 2, 0,1 až 0,7 % hmotnosti antistatika a zbytok do 100 % hmotnosti vody.

V prípade potreby je možné meniť povrchové napätie lubrikácie, pH a hydrolýzu silanov prídavkom 0,01 až 1 % prísad zo skupiny neiónových zmáčadiel zahrňujúcich napríklad oxyetylované alkylfenoly, mastné kyseliny a alkoholy, katalyzátory hydrolýzy, napríklad kyselinu octovú, dihydrofosforečňany a regulátory pH vo vode rozpustné kyseliny a zásady tak, aby pH lubrikácií bolo menšie ako 7, optimálne 4,5 až 6,5.

Sklenené vlákna upravené lubrikáciou podľa vynálezu je možné hneď po ich výrobe sušiť v kontinuálnych sušiarňach pri teplotách 110 až 140 °C bez nebezpečia sfarbenia sklenených cievok, ktoré sa vyskytujú pri používaní kombinácie mazadiel na báze amínoamidov alebo imidazolínov mastných kyselín s emulziami na báze nenasýtených polyesterových živíc. Pri spracovaní vlákien, či už rovingov, tkanín alebo rohože, vzniká len veľmi malý odpad z dôvodu, že mazadlá podľa vynálezu uľahčujú odvíjanie prameňa sklenených vlákien z cievok.

Pri príprave lubrikácií sa postupuje tak, že najskôr sa uskutoční hydrolýza silanu vo vode, pridá sa mazadlo, antistatikum a emulzia polyesterovej živice. Po prípadnej úprave pH a povrchového napätia lubrikácie sa doplní vodou na požadovaný objem.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov.

Príklad 1

Do 200 litrovej nádoby s miešadlom sa napustí cca 50 litrov vody. Za miešania sa pridá 0,4 kg 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu, 0,2 dihydrofosforečnanu amónneho a 1,2 kg 25 %-ného mazadla, zloženého čo do hmotnosti z 5 dielov nonylfenolu oxyetylovaného 9 mólmí etylénoxidu, 8,3 dielov kyseliny octovej, 16,7 dielov esteramínu na báze kyseliny steárovej, trietanolamínu, ftalanhydridu a 70 dielov vody. Celý obsah sa

mieša 20 minút. V osobitnej nádobe sa rozpustí 0,4 kg chloridu lítneho v 10 litroch vody a pridá k hydrolyzátnu silanu. Po tomto sa pridá 10 kg polyesterovej emulzie (40 %-ná sušina) na báze maleinanhydridu, propylénglykolu, polyetylénglykolu, ftalanhydridu a 2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propanu.

Doplní sa vodou na objem 200 litrov. Pripravená lubrikácia má pH 4,5 a povrchové napätie pri 20 °C 38 mN . m⁻¹. Lubrikácia sa použila na úpravu skleneného vlákna, ktorého prameň sa skladal zo 400 elementárnych vlákien o priemernnej hrúbke 11 mikrómetrov a bol delený na 4 časti. Upravené vlákna vo forme kokónov sa po 24 hod. voľného predsušania vysušili pri teplote 125 °C. Vlákna sú vhodné k výrobe rovingov používaných ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc. Pri spracovaní vlákien do rovingov sa zníži prášnosť vyjadrená hmotnosťou úletu vlákien na 1 kg rovingu z hodnoty 25 až 35 mg/kg pri použití známych amínodov alebo imidazolínov mastných kyselín na 10 až 15 mg/kg, čím sa výrazne zlepšuje pracovné prostredie pri spracovaní sklenených vlákien.

Príklad 2

Lubrikácia sa pripravuje ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa použije pri výrobe 8 kg polyesterovej emulzie. Pripravená lubrikácia má pH 4,7 a povrchové napätie pri 20 °C 39 mN . m⁻¹.

Sklenené vlákna povlečené touto lubrikáciou sú vhodné k výrobe pramencových rohoží používaných k výrobe transparentných polyesterových laminátov.

Príklad 3

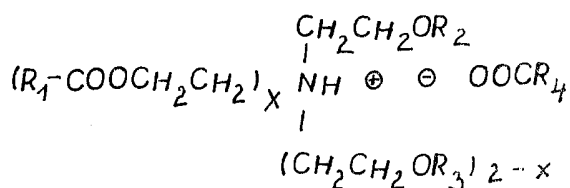
Lubrikácia sa pripravuje ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa pri výrobe použije 0,4 kg mazadla na báze mastných kyselín, kokosového oleja (C₁₂ — C₁₄), trietanolamínu a kyseliny mravčej v molárnom pomere 1 : 1 : 1.

Príklad 4

Lubrikácia ako v príklade 3, len namiesto 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu sa použije vo vode rozpustný 3-metakryloxypropyltrimetoxietoxysilan bez použitia katalyzátora na báze dihydrofosforečnanu amónneho.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Polyesterové lubrikácie na úpravu sklenených vlákien, vyznačujúce sa tým, že sú zložené z 1 až 6 % hmotnosti sušiny emulzie na báze nenasýtených polyesterových živíc, 0,1 až 0,4 % hmotnosti hydrolyzovateľných 3-metakryloxypropyltrialkoxysilanov s 1 až 3 atómami uhlíka v alkoxy skupine, 0,01 až 0,5 % hmotnosti esteramínov obecného vzorca



kde predstavuje

R₁ alkylový alebo alkenylový zbytok s 7 až 20 atómami uhlíka,

R₂, R₃ je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre —OCR₅COOH,

R₄ je atóm vodíka alebo metyl,

R₅ je dvojväzbová skupina 1,2-fenyl alebo vinylén a

x je 1 alebo 2,

0,1 až 0,7 % hmotnosti antistatika a zbytok do 100 % hmotnosti vody.

2. Polyesterové lubrikácie podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,01 až 1 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny neiónových zmáčadiel, katalyzátorov hydrolyzy silanov a regulátorov pH.