



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206888

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 06 79
(21) (PV 4320-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 01 06 84

(51) Int. Cl.³
C 03 C 25/02

(75)

Autor vynálezu

ROTHSCHEIN KAREL RNDr., LITOMYŠL, SAUER VLADIMÍR ing.,
ROHOZNÁ, KÁBRT JAROMÍR, LITOMYŠL,
ŠORM MILOSLAV ing. CSc., ULBERT KAREL RNDr. CSc.,
NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc., PRAHA, NOVÁK JAN ing. CSc. a
KEPL JIŘÍ, RAKOVNÍK

(54) Způsob povrchové úpravy skleněných a minerálních vláken

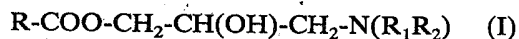
Vynález se týká způsobu povrchové úpravy skleněných a minerálních vláken.

Pro povrchovou úpravu anorganických vláken k zajištění dalšího textilního zpracování a aplikace v plastikařském průmyslu, elektrotechnice a podobně, je využíváno směsi chemicky různorodých (organických) sloučenin nízkomolekulárních i vysokomolekulárních. Nejčastěji používanými látkami jsou v této oblasti různé druhy škrobů, klišů, tuků a olejů, polymery na bázi poly(vinylacetátu), různých homopolymerů a kopolymerů akrylátových, epoxidových a polyesterových pryskyřic, poly(epoxyalkány) a jejich adukty, organokřemičité sloučeniny a podobně. Povrchové vlastnosti i mechanické parametry těchto vláken se dají měnit v závislosti na kvalitativním i kvantitativním složení zmíněných úprav, jakož i na způsobu a podmínkách jejich aplikace a podmínkách zpracování.

Vlákna s povrchovými úpravami na bázi výše uvedených látek vykazují velmi výhodné elektroizolační vlastnosti, ale specifickým problémem při jejich zpracování je v převážné většině případů zvýšený sklon k tvorbě elektrostatického náboje, jehož výskyt značně omezuje a někdy znemožňuje bezporuchové textilní zpracování i následnou finální aplikaci. Toto je zvláště patrné ve skupině tak zvaných přímých lubrikací, jejichž bázi bývají různé typy polymerů, a které není nutno před

aplikací v plastech odstraňovat. Jejich povrchový elektrický odpor bývá značně vysoký, (v oblasti 10^{11} až $10^{13} \Omega$), což je výhodné z hlediska aplikace v izolačních systémech v elektrotechnice, avšak současným vlivem obvykle zvýšeného koeficientu tření těchto úprav a zmíněné vysoké hladiny povrchového odporu dochází k velmi rychlému nabití vláken, většinou značnou hustotou náboje. Použití běžně nabízených antistatických preparátů nepřináší v případě skleněného vlákna uspokojivé řešení v tom smyslu, že efektivní koncentrace dnes známých antistatik jsou příliš vysoké na to, aby nedošlo k nežádoucím fyzikálně-chemickým změnám filmu úpravy.

Předmětem vynálezu je způsob povrchové úpravy skleněných a minerálních vláken, který spočívá v tom, že se na skleněné nebo minerální vlákno působí směsí, která vedle o sobě známých složek, jako jsou například filmotvorné složky, mazadla, smáčedla, vazné prostředky, emulgační prostředky, prostředky pro úpravu pH, obsahuje 0,01 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,05 až 2,5 % hmotnostních látky obecného vzorce I



kde R představuje alkylový nebo alkenylový radikál s 6 až 22 atomy uhlíku v hlavním řetězci, R_1 je

vodík, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 1-hydroxy-2-propyl, 2-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-butyl, 1-hydroxy-3-butyl, 1-hydroxy-4-butyl, 2-hydroxy-3-butyl, R_2 představuje stejné substituenty jako R_1 kromě vodíku.

Podstata vynálezu je založena na zjištění, že látky polárního charakteru jsou adsorbovány na povrch skleněného vlákna orientovaně. Stejně tak dochází k orientaci sloučenin, schopných tvořit intermolekulární vodíkové můstky, neboť je známo, že na povrchu skla existuje řada reaktivních skupin polárního charakteru a po dosažení rovnováhy v běžných klimatických podmínkách i jisté množství adsorbovaných molekul vody. Tato skutečnost způsobuje neúspěchy v aplikaci běžných antistatik, které vlivem orientace jsou po aplikaci na vlákno situovány nevýhodným způsobem, to je obvykle hydrofilním segmentem směrem ke sklu a na vnější stranu svým hydrofobním segmentem molekuly.

Látka obecného vzorce I je podle vynálezu v závislosti na chemickém složení ostatních složek směsi do ní dávkována tak, že dochází k tvorbě orientované laminární struktury molekul této látky na povrchu filmu ostatních složek. V závislosti na obsahu sušiny se dávkování látky vzorce I pohybuje v intervalu 0,01 až 5 % hmotnostních, vztaheno na sušinu ostatních složek. Hodnota pH při aplikaci leží optimálně v intervalu 5,5 až 7,0;

Výhodou vynálezu je dále skutečnost, že látka obecného vzorce I má současně funkci mazadla, snižující výrazně koeficient tření a funkci povrchově-aktivní látky, která výrazně zlepšuje smáčení dané směsi všemi běžně užívanými rozpouštědly a pryskyřicemi, a podporuje dokonalé homogenní rozložení filmu.

V dalším je vynález blíže objasněn v příkladech provedení.

Příklad 1

Připraví se vodná směs následujících složek v uvedeném hmotnostním poměru

Složka	Hmot. díly
Vodná disperze epoxidové pryskyřice modifikované mastnými kyselinami (C_{10} až C_{20}) v 30 %ní vodné disperzi epox. ekvivalentu 8 až 10 tis., hydroxyl. čísla 90 až 110 mg KOH	600 až 800
Emulze mazací složky (typu I) na bázi směsi mono- a diesterů mastných kyselin (C_{10} až C_{20}) a glycerolu a jejich produktů s oxiránem obsahujících 5 až 12 ethylenoxy-jednotek	0,25 až 1,5
Kationaktivní mazadlo (typu II) na bázi kondenzátu vyšších mastných kyselin (C_{10} až C_{20}) s diethylenetriaminem nebo tetraethylenpentaaminem	0,1 až 0,8
Smáčedlo na bázi organokřemičité sloučeniny a poly(epoxyalkánů)	0,01 až 0,3
Organokřemičitý vazný prostředek na bázi 3-(2,3-epoxypropoxy)propyl-triethoxysilanu	0,1 až 0,7
Vazný prostředek filmotvorný na bázi silylovaného polyamidu	0,1 až 0,7

Látka obecného vzorce I
Voda deionizovaná

0,02 až 0,3
93,42 až 87,70

Směs se připraví zředěním disperze epoxidové pryskyřice deionizovanou vodou tak, že se na 10 hmot. dílů disperze bere 40 hmot. dílů vody a míchá se vysokoobrátkovým míchadlem po dobu 5 minut. V oddělené nádobě se připraví směs mazací složky typu I a organokřemičitého smáčedla, emulguje vodou o teplotě 70 až 80 °C tak, aby poměr mazadla a vody byl 1 : 7; vzniklá emulze se přidá k disperzi zředěné epoxidové pryskyřice a dobře promísí. Ke směsi se přidá 10 %ní vodný roztok mazadla typu II a látky obecného vzorce I, rozpuštěného ve směsi etanol/voda (5 : 2). Po dokonalém promíchání se separátně přidají hydrolyzáty organokřemičitých vazných prostředků ve vodě, okyselené kyselinou octovou na pH 5,5 až 6,0; směs se doplní deionizovanou vodou na 100 % hmot. a hodnota pH se upraví kyselinou octovou, respektive amoniakem, na 6,0 až 7,0; životnost takto připravené směsi pro chemickou úpravu povrchu vláken je 72 hodin. Touto směsí se upraví skleněné vlákno pomocí pryžového nebo grafitového aplikátoru přímo v procesu tažení. Před dalším zpracováním se navinuté cívky vlákna ponechají stát 24 hodin při teplotě 23 až 26 °C/40 až 50 % relativní vlhkosti; takto upravené vlákno lze pak zpracovat běžnými textilními operacemi jako je přitáčení, skaní, kordování, snování, tkaní a druzí. Získané textilní výrobky různých forem lze pak využít pro laminování, lakování, ovíjení vodičů, stříkání s pryskyřicí nebo sekání a vytlačování s polymery bez nutnosti odstraňování této povrchové úpravy nebo dalšího zušlechťování chemickou nebo fyzikální cestou. Pevnost vláken takto upravených se pohybuje v závislosti na jejich průměru v intervalu hodnot 0,41–0,80 N/tex ve srovnání s hodnotami 0,35 až 0,60 N/tex u běžných typů úprav. Elektrostatický náboj, měřený na laboratorním zařízení za standardních podmínek uspořádání přístroje a klimatu je pro srovnání účinnosti uveden v tabulce:

Úprava	Intenzita elst. pole ($kV \cdot m^{-1}$) %	Rychlost úniku náboje %
Textilní úprava standard.	350	78
Epoxido-polyesterová silanová úprava standard.	970	50
Epoxidová úprava dle vynálezu	10	98

Antistatická účinnost; vypočtená ze vztahu 100

$$\left(1 - \frac{E(2)}{E(1)}\right), \text{ kde } E(2) \text{ a } E(1) \text{ jsou hodnoty in-}$$

tenzity elektrostatického (elst.) pole upraveného a neupraveného vlákna, činí pro kombinaci dle příkladu 199,5 %. Rychlost úniku náboje lze vypočíst ze stejného vztahu, kde $E(2)$ je intenzita elst. pole po 5 min. vybíjení, $E(1)$ intenzita elst. pole po nabití.

Příklad 2

Složení směsi a aplikace podle příkladu 1 s tím rozdílem, že místo disperze epoxidové pryskyřice je použito aduktu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu a imidazolu vzniklého reakcí diethylentriaminu nebo tetraethylenpentaaminu s mastnými kyselinami (C10 až C20) a epoxidovaného esteru nenasycených mastných kyselin rostlinného oleje, dispergované ve vodě; tato úprava je vhodná zvláště pro skleněné hedvábí nízkých titrů a vykazuje vysoké pevnosti v tahu a poskytuje vláknu vyšší stupeň ohebnosti.

Příklad 3

Složení směsi podle příkladu 2 s tím, že místo mazací složky typu I na bázi směsi monoesterů mastných kyselin s glycerolem je použito emulze hydrogenovaného rostlinného oleje, stabilizované poly(ethylenoxy)etherycukroesterů. Aplikace jako v příkladě 2.

Příklad 4

Složení směsi jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že místo mazací složky typu I na bázi směsi monoesterů mastných kyselin s glycerolem je použito směsi emulze esterů vyšších mastných kyselin s alifatickými alkoholy, stabilizovaných ethylenoxy-ethery mono a diglyceridů mastných kyselin (obsahujících C₁₀ až C₂₀ uhlíků v alifatickém řetězci a 5 až 12 ethylenoxy-jednotek).

Tato směs vykazuje nízký koeficient frakce a velmi dobrou zpracovatelnost jí upraveného vlákna v náročných textilních operacích v celé šíři sortimentního rozsahu skleněného hedvábí.

Příklad 5

Složení směsi podle příkladu 4 s tím rozdílem, že místo glycidoxypropyltriethoxysilanu je použito 3-aminopropyl-triethoxy-silanu. Takto upravené vlákno je vhodné pro aplikaci jako výztuž polyesterových pryskyřic a laků.

Příklad 6

Složení směsi podle příkladu 4 s tím rozdílem, že místo obou typů silanových vazných prostředků je použito styrylovaného kationaktivního silanu, obsahujícího v molekule aminoskupinu. Úprava tohoto typu vykazuje vysoké pevnosti a oděruvzdornost v celém rozsahu titrů vlákna a minimální elektrostatický náboj; navíc je aplikačně vhodná pro všechny typy pryskyřic a laků.

Příklad 7

Připraví se směs těchto složek:

Složky	Hmot. díly
Disperze poly(vinylacetátu), 40 % sušiny, měkčená 10 až 20 % dibutylftalátu	4,0 až 15,0 %
Polyoxiran o mol. hmot. 300–400 000	0,1 až 1,8
Kationaktivní mazadlo typu II (viz příklad 1)	0,06 až 0,85

Organokřemičitý vazný prostředek, typ A
3-aminopropyl-triethoxysilan

0,1 až 0,80

Organokřemičitý vazný prostředek, typ B
3-(triethoxysilyl)propyl-methakrylát

0,1 až 0,85

Látka obecného vzorce I

0,015 až 0,35

Kyselina octová

0,01 až 0,25

Voda deionizovaná

95,615 až 80,200

Směs se připraví tak, že se směšují roztoky jednotlivých složek následujícím postupem: disperze poly(vinylacetátu) se zředí dvojnásobným množstvím vody, do této zředěné disperze se postupně přidávají 10%-ní roztoky polyoxiranu, mazadla typu II a vazných prostředků, připravených hydrolyzou organokřemičitých preparátů ve vodě okyselené kyselinou octovou na pH 4,9 až 5,5; nakonec se vmísí do směsi 10%-ní etanolový roztok látky obecného vzorce I pozvolným vléváním za neustálého míchání. Po deseti minutách míchání pomaloběžným míchadlem je směs připravena k aplikaci na vlákno. Aplikace se provádí grafitovými rotujícími válci při teplotě místnosti. Podle poměru jednotlivých složek je vlákno vhodné ke zpracování družením do formy rovingu, který lze použít k vinutí, sekání nebo tkaní do rovingových tkanin. Úprava vykazuje zvýšenou smáčivost pryskyřicí oproti úpravám bez použití látky obecného vzorce I.

Příklad 8

Složení směsi podle příkladu 7 s tím rozdílem, že místo disperze poly(vinylacetátu) je použito disperze směsi polyesterové pryskyřice lineární a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, stabilizované kationaktivním tenzidem. Skleněné hedvábí upravené touto směsí je vhodné pro zpracování družením a pro výrobu rovingových tkanin s vysokou smáčivostí epoxidovými a polyesterovými pryskyřicemi.

Příklad 9

Složení podle příkladu 7 s tím rozdílem, že mimo disperze poly(vinylacetátu) je použito směsi disperzí poly(vinylacetátu) a epoxidové pryskyřice a vyšší molekulární hmotností, minimálně 600.

Příklad 10

Složení podle příkladu 7 s tím rozdílem, že místo poly(vinylacetátové) disperze je použito disperze lineární polyesterové pryskyřice vzniklé polykondenzací 4,4-izopropylidenbisfenolu s kyselinou sebakovou respektive kyselinou maleinovou. Skleněné hedvábí upravené touto směsí vykazuje vyšší stupeň smáčivosti polyesterovými pryskyřicemi.

Příklad 11

Připraví se povlékací směs těchto složek:

Složky	Hmot. díly
Amylozová frakce škrobu	0,5 až 3,0
Oxidovaný bramborový škrob	0,5 až 2,5
Polyoxiran molekul. hmot. 300	0,05 až 1,0

Hydrogenovaný rostlinný olej teplota 30 až 40 °C	0,3 až 1,5
Emulgační činidlo na bázi poly(epoxyalkyl)etherů cukroesterů	0,03 až 0,20
Kationaktivní mazadlo typu II, vzniklé kondenzací tetraethylenpentaminu s vyšší mastnou kyselinou (C ₁₀ až C ₂₀)	0,05 až 0,870
Kyselina octová	0,01 až 0,20
Látka obecného vzorce I	0,01 až 0,358
Voda deionizovaná	98,550 až 90,372

Obě škrobové komponenty se dispergují ve vodě a vaří při teplotě 70 až 120 °C. Množství vody pro dispergaci se volí tak, aby výsledná koncentrace vzniklého škrobového mazu byla 6 % hmotnostních. Do takto vzniklého mazu se přimísí polyoxiran a 10%-ní roztok kationaktivního mazadla typu II ve vodě a ponechá míchat 5 minut. Potom se vmíchává emulze hydrogenovaného oleje, stabilizovaná emulgačním činidlem, připravená smíšením taveniny oleje a emulgačního činidla a vody v poměru 10 : 1 : 100 při teplotě 70 až 80 °C, homogenizovaná průchodem koloidním mlýnem a homogenizátorem. Po doplnění vzniklé směsi vodou do 4/5 výsledného objemu se za míchání přilévá 10%-ní roztok látky obecného vzorce I ve směsi etanol-voda 5 : 4; směs se aplikuje na vlákna při teplotě 50 až 60 °C, vlákno se suší 24 hodin při 23 až 26 °C a 50% relativní vlhkosti a zpracovává běžnými textilními operacemi. Úprava vykazuje

vynikající textilní vlastnosti a vlákno upravené touto směsí je možno zpracovat nejrozličnějšími způsoby do různých textilních forem.

Příklad 12

Složení směsi podle příkladu 11 s tím rozdílem, že místo hydrogenovaného rostlinného oleje je použito směsi parafinových vosků a olejů. Aplikace se pak provádí při teplotách místnosti.

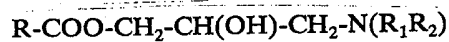
Příklad 13

Složení směsi podle příkladu 11 s tím rozdílem, že místo hydrogenovaného rostlinného oleje se použije směs produktů mono a diesterů mastných kyselin s glycerolem a oxiranem (obsahujících 5 až 12 ethoxy- jednotek) poly(epoxyalkánů) rostlinných olejů.

Kombinací známých složení směsí s látkou obecného vzorce I, jak byly uvedeny výše v jednotlivých příkladech, se dosáhne antistatického efektu v rozmezí 87 až 100 % a současně se podstatně zvýší mechanické a textilní parametry skleněného hedvábí, upraveného zmíněnými směsmi. Významným efektem je dále i příznivé posunutí parametru smáčivosti povrchu vláken polárními i nepolárními organickými rozpouštědly a různými typy polymerů, což má pozitivní vliv na technologii přípravy a mechanické vlastnosti ztužených plastických hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob povrchové úpravy skleněných a minerálních vláken, vyznačený tím, že se na skleněné nebo minerální vlákno působí směsí, která vedle o sobě známých složek, jako jsou například filmotvorné složky, mazadla, smáčedla, vazné prostředky, emulgační prostředky, prostředky pro úpravu pH, obsahuje 0,01 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,05 až 2,5 % hmotnostních látky obecného vzorce I



kde R představuje alkylový nebo alkenylový radikál s 6 až 22 atomy uhlíku v hlavním řetězci, R₁ je vodík, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 1-hydroxy-2-propyl, 2-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-butyl, 1-hydroxy-3-butyl, 1-hydroxy-4-butyl, 2-hydroxy-3-butyl, R₂ představuje stejné substituenty jako R₁ kromě vodíku.