



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 03 C 25/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97111167/03, 01.07.1997

(46) Дата публикации: 20.04.1999

(56) Ссылки: US 3042544 A, 17.12.52. SU 1719334 A, 15.03.92. SU 1763403 A, 23.09.92. EP 0263895 A1, 20.04.88.

(98) Адрес для переписки:
141551, Московская обл., Солнечногорский
р-н, п/о Андреевка, АО НПО "Стеклопластик"

(71) Заявитель:

Акционерное общество открытого типа
"Научно-производственное объединение
"Стеклопластик",
Акционерное общество открытого типа
"Судогодское стекловолокно"

(72) Изобретатель: Демина Н.М.,
Артамонова С.В., Забродина И.П., Жаров
А.И., Козлова В.А., Колганова
Т.В., Обмелюхина Г.Ф.

(73) Патентообладатель:

Акционерное общество открытого типа
"Научно-производственное объединение
"Стеклопластик",
Акционерное общество открытого типа
"Судогодское стекловолокно"

(54) **СОСТАВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства и переработки минерального волокна, применяемого в производстве композитов на основе реакто- и термопластичных связующих. Состав содержит водорастворимый сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом с м.м. 10000-20000, поверхностно-активное вещество катионного или неионогенного типа, органосилан - амино-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси и клеящее вещество дициандиамидаформальдегидную смолу при следующем соотношении компонентов, мас. %: сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный

толуилендиизоцианатом с м. м. 10000-20000 - 2,5-7,0, ПАВ катионного или неионогенного типа - 0,01-0,3, органосилан (амино-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси) - 0,3-1,0, клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола - 0,1-2,0, вода - до 100. Состав дополнительно содержит эпoxидиановую смолу в количестве 0,1-0,4 мас. % в 100% состава для обработки. Еще состав содержит желатин или его смесь с метилцеллюлозой в соотношении 2: 1 - 0,2-1,0 мас. % в 100% состава для обработки. Изобретение позволяет достичь высокой технологичности производства стеклянных и базальтовых волокнистых материалов, а также обеспечивает высокую термостойкость. 2 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 03 C 25/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97111167/03, 01.07.1997

(46) Date of publication: 20.04.1999

(98) Mail address:
141551, Moskovskaja obl., Solnechnogorskij
r-n, p/o Andreevka, AO NPO "Stekloplastik"

(71) Applicant:

Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie
"Stekloplastik",
Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Sudogodskoe steklovolokno"

(72) Inventor: Demina N.M.,
Artamonova S.V., Zabrodina I.P., Zharov
A.I., Kozlova V.A., Kolganova
T.V., Obmeljukhina G.F.

(73) Proprietor:
Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie
"Stekloplastik",
Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Sudogodskoe steklovolokno"

(54) **COMPOSITION FOR TREATMENT OF MINERAL FIBER**

(57) Abstract:

FIELD: production and processing of mineral fiber, more particularly production of composites based on thermosetting and thermoplastic binders. SUBSTANCE: composition comprises water-soluble ethylene oxide-propylene oxide copolymer blocked with toluylene diisocyaate with molecular weight of 10,000-20,000, cation or nonionic type surfactant, organosilane, e.g. amino-, epoxy methacrylsilane or mixtures thereof and adhesive substance, e.g. dicyanodiamideformaldehyde resin. Ratios of components are as follows (wt %): ethylene oxide-propylene oxide copolymer blocked with toluylene diisocyaate with molecular weight of 10,000- 20,000, 2.5-7.0; cation or nonionic type surfactant, 0.01-0.3;

organosilane (amino, epoxy, metharylsilane or mixtures thereof), 0.3-1.0; adhesive substance, e.g. dicyanodiamideformaldehyde resin, 0.1-2.0, and the water balance, up to 100. Composition further comprises 0.1- 0.4 wt % epoxydiane resin per 100% of composition for treatment purposes. Composition also comprises gelatin or mixture thereof with methyl cellulose in 2: 1 ratio, 0.2-1.0 wt % per 100 % of composition for treatment purposes. Present invention makes it possible to attain high technological effectiveness in manufacture of glass and basalt fibrous materials and also promotes high thermal stability. EFFECT: improved properties of the composition. 3 cl, 5 ex

Изобретение относится к производству и переработке минерального волокна, а именно к производству составов для обработки стеклянного волокна и базальтового волокна в ткань, ровинг, рубленое волокно и соответственно применение его в качестве наполнителя для термо- и реактопластов.

Известен состав для обработки стеклянного волокна на основе сополимера окиси этилена и окиси пропилена с молекулярной массой (м.м.) 1000 - 6000, катионного поверхностно-активного вещества на основе аминокамидов, клеящего вещества из группы: поливиниловый спирт, крахмал, производные целлюлозы, полимер на основе виниловых и олефиновых олигомеров (а.с. СССР 267398 кл. С 03 С 25/02 публ. 12.09.88 г.) - аналог.

Недостатком аналога являются низкие физико-механические свойства композитов, полученных с применением модифицированного таким способом волокна.

Наиболее близким по совокупности признаков к заявляемому изобретению является состав на основе водорастворимого сополимера окиси этилена и окиси пропилена, поверхностно-активного вещества и органосилана (США пат. 3042544 кл. НК 260-37 публ. 17.12.52 г., кл. МК С 03 С 25/02) - прототип.

Состав для обработки по прототипу предназначен для получения армированных волокном композитов. Однако этот состав не обеспечивает высокую технологичность производства волокон широкого ассортимента: текстильных материалов (тканей, ровинга) и рубленого волокна (низкая насыпная плотность).

Задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, заключается в создании эффективного замасливателя, обеспечивающего высокую технологичность производства стеклянных и базальтовых волокнистых материалов: ровингов, тканей, рубленого волокна, используемых под реакто- и термопластичные связующие, а также обеспечивающих высокую термостойкость.

Технический результат, который может быть получен от использования изобретения, заключается в создании композиций для обработки стекловолокон, обеспечивающих требуемый уровень физико-механических показателей волокнистых материалов и наполненных реакто- и термопластов, повышение термостойкости композиционных материалов.

Этот технический результат достигается за счет использования состава для обработки минерального волокна, включающего водорастворимый сополимер окиси этилена и окиси пропилена, поверхностно-активное вещество и органосилан, согласно изобретению в качестве водорастворимого сополимера состав содержит сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилنديизоцианатом с м.м. 10000 - 20000, в качестве ПАВ - ПАВ катионного или неионогенного типа, в качестве органосилана - аминок-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси и дополнительно содержит клеящее вещество дициандиамидаформальдегидную смолу при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси

пропилена, блокированный толуилنديизоцианатом с м.м. 10000 - 20000 - 2,5-7,0

ПАВ катионного или неионогенного типа - 0,01-0,3

Органосилан (амино-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси) - 0,3-1,0

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола - 0,1-2,0

Вода - До 100

Кроме того, состав дополнительно содержит эпоксиановую смолу в количестве 0,1 - 0,4 мас. % в 100% состава для обработки. Еще состав содержит желатин или его смесь с метилцеллюлозой в соотношении 2:1 - 0,2-1,0 мас. % в 100% состава для обработки.

Причинно-следственная связь между совокупностью признаков и полученным техническим результатом достигается за счет того, что:

- во-первых, блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена, применяемый в предлагаемом составе, блокирован диизоцианатом, имеет м.м. 10000-20000, его применение в составе замасливателя в пределах от 2,5 до 7,0 мас. % предполагает получение пленки состава (замасливателя), с одной стороны, обеспечивающей адгезионные характеристики с поверхностью стекла, с другой - пленки, обладающей эластичными (защитными) свойствами и способной выступать в качестве демпфирующей прослойки на границе раздела фаз в композите, и соответственно благодаря лучшей защите поверхности волокна повышаются физико-механические характеристики. Кроме того, в данной совокупности обеспечивает высокую термостойкость;

- во-вторых, применение органосилана или их смесей способствует благодаря бифункциональности кремнийорганических соединений, получению повышенных физико-механических характеристик композита, а применение смесей дает возможность создать универсальный замасливатель под различные связующие, что значительно упрощает технологический процесс в производстве волокна;

- в-третьих, применение ПАВ катионного или неионогенного типа и клеящего вещества - дициандиамидаформальдегидной смолы в данной совокупности повышает технологичность производства и физико-механические характеристики волокнистых материалов: тканей, ровингов, рубленого волокна;

- в-четвертых, благодаря применению сополимера окиси этилена и окиси пропилена, блокированного толуилنديизоцианатом в сочетании при определенном соотношении с дициандиамидаформальдегидной смолой, катионным ПАВ и силаном получен термостойкий замасливатель, обеспечивающий сохранение прочностных свойств эпоксидных пластиков при воздействии высоких температур;

- в-пятых, применение клеящих (эпоксиановая смола, желатин, метилцеллюлоза) в предлагаемых по изобретению сочетаниях с совокупностью существенных признаков дает дополнительный эффект повышения

физико-механических свойств текстильных материалов (тканей, ровингов) и возможность получения рубленого волокна для тормозных накладок, к которому предъявляются жесткие требования по поведению волокна при перемешивании, с допустимой возможностью разрыхления, но недопустимостью комкования.

Таким образом, сочетание всех существенных признаков по изобретению обеспечивает высокое качество получаемых материалов и композитов на их основе.

Пример 1.

Для приготовления 100 л предлагаемого замасливателя для обработки минерального волокна в отдельных емкостях, снабженных мешалкой, предварительно готовятся 4 водных рабочих состава.

Состав 1. В отдельную емкость заливают 10 л дистиллированной воды, подкисляют 10 мл уксусной кислоты и при перемешивании добавляют 0,3 кг глицидоксипропилтриметоксисилан ЭС-1 или аналог А-187. Готовый раствор перемешивают 10 мин при $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Состав 2. 3 кг сополимера окиси этилена и окиси пропилена (ПГ-40) при перемешивании смешивают с 10 л дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$. Готовый состав перемешивается еще 5-10 мин.

Состав 3. Дициандиамидаформальдегидную смолу (ДЦУ) в количестве 1 кг растворяют в 10 л дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$ путем перемешивания в течение 5 - 10 мин.

Состав 4. 0,1 кг ПАВ катионного типа (КПАВ) на основе имидазолинового производного синтетических жирных кислот (СЖК) и полиэтиленполиамин (ПЭПА) - замидин А - растворяют при перемешивании в 5 л дистиллированной воды с $T=70\pm 5^{\circ}\text{C}$. Перемешивание продолжают до полного осветления раствора. Полученный раствор охлаждают добавлением 5 л дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$, добавляют уксусную кислоту до $\text{pH}=6$ и перемешивают в течение 5-10 мин.

В основную емкость, снабженную мешалкой, наливают 30 л дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$. Затем в нее при перемешивании последовательно заливают составы 1, 2, 3 и 4. Полученный состав доводят до 100 л добавлением воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$. Готовый состав перемешивают в течение 15-20 мин. со скоростью вращения мешалки $n=60 \text{ мин}^{-1}$, pH раствора = 6,0-6,5.

Полученный состав включает, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом с м.м. 20000 (ТУ 6-55-221-1280-92) - 3,0

КПАВ - имидазолиновое производное синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{16}\text{-C}_{22}$ и ПЭПА - марки замидин А (ТУ 38-507-63-0276-92) - 0,1

Органосилан - глицидоксипропилтриметоксисилан ЭС-1 (ТУ 6-02-1077-85) или его аналог А-187 (ф. О.ЭС.АЙ) - 0,3

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола (ДЦУ) (ТУ 6-14-947-78) - 1,0

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) - До 100

Пример 2.

Замасливатель готовится по примеру 1 и имеет следующий состав, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом марки ПГ-40 (ТУ 6-55-221-1280-92) - 7,0

КПАВ - имидазолиновое производное синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{16}\text{-C}_{22}$ и ПЭПА - марки замидин А (ТУ 38-507-63-0276-92) - 0,01

Органосилан - глицидоксипропилтриметоксисилан марки ЭС-1 (ТУ 6-02-1077-85) или его аналог А-187 (ф. О.ЭС.АЙ) - 0,6

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола марки ДЦУ (ТУ 6-14-947-78) - 0,1

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) - До 100

Пример 3.

Замасливатель готовится смешением водных рабочих составов. Составы 1, 3, 4 готовятся по примеру 1.

Состав 5. К 0,1 кг эпоксидаиановой смолы ЭД-20 добавить 5,0 кг сополимера окиси этилена и окиси пропилена ПГ-40 и перемешать до белого цвета 15 мин при $T = 25 \pm 5^{\circ}\text{C}$. При перемешивании добавить 5 л дистиллированной воды с $T = 25 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Готовый состав перемешивается еще 5 - 10 мин.

Смешение и разбавление составов 1, 3, 4 и 5 по примеру 1.

Замасливатель имеет следующий состав, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом марки ПГ-40 (ТУ 6-55-221-1280-92) - 5,0

КПАВ - имидазолиновое производное СЖК с $\text{C}_{16}\text{-C}_{22}$ и ПЭПА - замидин А (ТУ 38-507-63-0276-92) - 0,05

Органосилан -γ-аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 (ТУ 6-02-1077-85) - 1,0

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола марки ДЦУ (ТУ 6-14-947-78) - 2,0

Клеящее вещество - эпоксидаиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-76) - 0,1

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) - До 100

Пример 4.

Замасливатель готовится смешением водных составов.

Составы 1, 3, 4 готовятся по примеру 1. Состав 5 по примеру 3.

Состав 6. 0,2 кг желатина залить для набухания 2 кг дистиллированной воды с $T = 25 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Через 2 ч при перемешивании добавить 8 л дистиллированной воды с $T = 75 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Готовый раствор перемешивается 10 мин.

Смешение и разбавление составов 1, 3, 4, 5 и 6 по примеру 1.

Замасливатель имеет следующий состав, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом марки ПГ-40 (ТУ 6-55-221-1280-92) - 7,0

Поверхностно-активное вещество неионогенного типа (НПАВ) -

полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат марки Твин-80 (ТУ 6-14-938-79) - 0,3

Органосилан - смесь метакрилоксипропилтриметоксисилан марки А-174 (ф. О. ЭС. АЙ) и глицидоксипропилтриметоксисилан марки ЭС-1 (ТУ 6-02-1077-85) или аналог А-187 (ф. О.ЭС.АЙ) в соотношении А-174:ЭС-1 = (Ф-187) = 0,5:0,3 - 0,8

Клеящее вещество - желатин (ГОСТ 4821-77) - 0,2

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола марки ДЦУ (ТУ 6-14-947-78) - 0,3

Клеящее вещество - эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-76) - 0,2

Пример 5.

Замасливатель готовится смешением 6 водных рабочих составов. Составы 1, 3, 4, 5 и 6 готовятся по примерам 1, 3 и 4.

Состав 7. 0,25 кг метилцеллюлозы МЦ-100 залить для набухания 2,5 кг дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$. Через 2 ч при перемешивании добавить 7,5 л дистиллированной воды с $T=25\pm 5^{\circ}\text{C}$. Готовый раствор перемешивается 10 мин.

Смешение и разбавление составов 1, 3, 4, 5, 6 и 7 по примеру 1.

Замасливатель имеет следующий состав, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом марки ПГ-40 (ТУ 6-55-221-1280-92) - 2,5

КПАВ - имидазолиновое производное синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{16}-\text{C}_{22}$ и ПЭПА - марки замидин А (ТУ 38-507-63-0276-92) - 0,1

Органосилан γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) (ТУ 6-02-1077-85) - 0,5

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола марки ДЦУ (ТУ 6-14-947-78) - 0,1

Клеящее вещество - эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-76) - 0,4

Клеящее - желатин (ГОСТ 4821-77) - 1,0

Клеящее - метилцеллюлоза МЦ-100 (ТУ 6-05-1857-78) - 0,5

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) - До 100

Обработанные предлагаемым составом волокна были использованы для получения стекловолнистых и базальтовых материалов широкого ассортимента (тканей, ровингов, товарных нитей, рубленого волокна), с применением которых были получены реакто- и термопласты различного назначения. Стало возможным использование рубленого волокна для тормозных накладок.

При этом следует отметить улучшение технологичности как процесса выработки, так и процесса переработки стеклянного волокна благодаря уменьшению обрывности, пушения, количества ворса при текстильной переработке и ровинговании, повышение насыпного веса дозируемых волокон, увеличение производительности, уменьшение отходов.

При производстве наполненных композитов на основе эпоксидных смол за счет направленной модификации поверхности волокна удалось получить композит с повышенной термостойкостью и пропитываемостью.

Композит на основе термопластичных полимеров обладает повышенной ударной вязкостью и более высокими прочностью на изгиб и растяжение.

Кроме вышесказанного следует отметить низкую энергоемкость и простоту приготовления предлагаемого состава.

Формула изобретения:

1. Состав для обработки минерального волокна, включающий водорастворимый сополимер окиси этилена и окиси пропилена, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и органосилан, отличающийся тем, что в качестве водорастворимого сополимера состав содержит сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом с м.м. 10000-20000, в качестве ПАВ - ПАВ катионного типа или неионогенного, в качестве органосилана - amino-, эпокси-, метакрилсиланы или их смеси и дополнительно содержит клеящее вещество дициандиамидаформальдегидную смолу при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом с м.м. 10000-20000 - 2,5 - 7,0

ПАВ катионного или неионогенного типа - 0,01 - 0,3

Органосилан (амино-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси) - 0,3 - 1,0

Клеящее вещество - дициандиамидаформальдегидная смола - 0,1 - 2,0

Вода - До 100

2. Состав по п.1, отличающийся тем, что в качестве клеящего вещества дополнительно содержит эпоксидиановую смолу 0,1 - 0,4 мас. % в 100% состава для обработки волокна.

3. Состав по пп.1 и 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит желатин или его смесь с метилцеллюлозой в соотношении 2:1 - 0,2 - 1,0 мас. % в 100% состава для обработки волокна.