

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

71 807

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 32b, 25/00

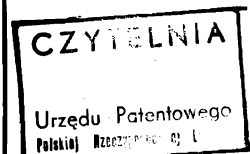
Zgłoszono: 27.06.1970 (P: 141626)

Pierwszeństwo: _____

MKP C03c 25/00

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.10.1974



Twórcy wynalazku: Henryk Nadziakiewicz, Aurelia Jajeśniak
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania powłoki poliamidowej na włóknie szklanym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłoki poliamidowej na włóknie szklanym w procesie jego formowania lub na wyrobach gotowych.

W procesie wytwarzania włókien szklanych szkło wyciąga się w postaci cienkich włókienek z zasobnika zawierającego stopione szkło, a wyciągnięte elementarne włókienka zebrane razem w postaci wiązki nawijają się na organ odbiorczy. Dla ułatwienia przędzenia i odbioru włókna przez organ odbiorczy, jak również dla ułatwienia następnych operacji jak odwijanie, skręcanie i łączenie nici w przędzę konieczne jest nałożenie na powierzchnię włókienek preparacji włókienniczej zamykającej wiązkę włókienek i ułatwiającej jej poślizg. Preparacjami włókienniczymi są zwykle emulsje parafinowe, wodne emulsje skrobi lub jej pochodnych, olejów roślinnych z dodatkiem związków pomocniczych o własnościach emulgujących, zwilżających, zmiękcujących itp. Substancje takie zwane szlichtami i natłuszczkami zmniejszają wzajemne tarcia włókienek, tarcia w punktach styku z wodzikami i innymi elementami maszyn i urządzeń oraz poprawiają własności przerobowe włókien szklanych.

Różne asortymenty przędzy szklanej znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle do wzmacniania żywic, do produkcji kordów szklanych do wzmacniania gumy, do celów elektroizolacyjnych, na tkaniny dekoracyjne, brezentowe, na tkaniny do wyrobu niepalnej odzieży ochronnej itp. W zależności od przeznaczenia włókna stosuje się różne preparacje i powłoki uszlachetniające nadające przędzy szklanej odpowiednie własności. Przed naniesieniem jednak takiej preparacji lub powłoki uszlachetniającej należy z powierzchni włókna usunąć preparację włókienniczą, naniesioną w procesie wytwarzania włókna. W celu oczyszczenia powierzchni włókien wypala się szlichty i natłuszczki przepuszczając włókna przez piece o odpowiednio wysokiej temperaturze. Operacja ta powoduje jednak pogorszenie własności mechanicznych włókna szklanego.

Preparacje dla włókien szklanych przeznaczonych do wzmacniania żywic, wyrobów z tworzyw sztucznych, do produkcji kordów przeznaczonych do wzmacniania gumy powinny spełniać rolę preparacji włókienniczych, to znaczy umożliwiać prawidłowy przerób włókna na przędzę i tkaniny, a jednocześnie zapewniać wyrobom dobrą przyczepność do żywic, tworzyw sztucznych i gumy bez konieczności usuwania preparacji włókienniczej i nakładania preparacji uszlachetniającej — czynnej chemicznie.

W skład takich preparacji poza typowymi związkami sklejającymi, smarującymi i innymi substancjami po-

mocniczymi wchodzą związki czynne chemicznie jak organiczne kompleksowe związki chromu i związki krzemorganiczne. Związki te zawierają bowiem grupy funkcyjne zdolne do łączenia się ze szkłem i żywicą w procesie chemoutwardzania.

Pośród substancji tworzących na włóknie szklanym powłoki klejące i uszlachetniające budzą największe zainteresowanie żywice syntetyczne z powodu swej giętkości, zdolności tworzenia ciągłych i trwałych powłok oraz możliwości wielostronnego zastosowania w przerobie przędzy szklanej. Preparacje tego typu mogą bowiem spełniać dwa zadania równocześnie, a mianowicie: spełniać rolę preparacji włókienniczej i jednocześnie preparacji uszlachetniającej przez nadanie powierzchni włókna odpowiednich własności. Nanoszenie jednak powłok tego typu na włókno szklane w procesie jego wytwarzania napotyka na szereg trudności, które ograniczają możliwość wykonania tej operacji w warunkach procesu przemysłowego. Naniesienie na włókno powłoki z żywicy może być wykonane w zasadzie trzema sposobami, a mianowicie: nanoszenie żywicy z roztworu, powlekanie żywicą w stanie stopionym lub tworzenie żywicy na drodze polimeryzacji lub polikondensacji odpowiednich czynników na włóknie. Jak dotąd żaden z wyżej podanych sposobów nie zyskał praktycznego zastosowania przemysłowego, ponieważ włókno szklane formowane jest z dużą szybkością wyciągania wynoszącą około 4000 m/min. i w związku z tym czas ewentualnej obróbki włókna żywicą wynosi zaledwie kilka setnych sekundy. Przy nanoszeniu żywicy z roztworu największą trudność stanowi usunięcie lub odparowanie rozpuszczalnika zanim włókno zostanie nawinięte w postaci zwoju na szpuli organu odbierającego. Jeżeli rozpuszczalnik nie zostanie usunięty przed uformowaniem nawoju, zachodzi niebezpieczeństwo, że włókna się pozlepią i nie dadzą się odwinąć. Pośrednie wprowadzenie etapu ogrzewania dla odparowania rozpuszczalnika jest ze względów technicznych (zbyt krótki okres czasu) niewykonalne.

Podobne podstawowe trudności występują przy zastosowaniu techniki nanoszenia powłoki z gorącego stopu oraz przeprowadzania polimeryzacji na włóknie podczas jego formowania.

Żywicami odpowiednimi do zastosowania na powłoki dla włókien szklanych są poliamidy. Znane sposoby nanoszenia powłok poliamidowych na włókna szklane w procesie jego formowania polegają na tym, że powłoki takie wytwarza się przez nanoszenie na włókno monomerów lub związków tworzących monomery w późniejszych reakcjach chemicznych i następnie ich polimeryzację na włóknie. Metody te nie znalazły dotąd przemysłowego zastosowania i dlatego ocena ich zalet i wad nie jest sprawą prostą. Wydaje się jednak, że podstawową ich wadą jest konieczność stosowania kosztownych, wysokoreaktywnych substancji, które tworzą na włóknie powłokę nieusieczowaną, a tym samym rozpuszczalną w zwykłych rozpuszczalnikach poliamidów.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych wad i niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania w jednej operacji powłoki poliamidowej nanoszonej na włókno szklane w procesie jego formowania, która jednocześnie spełniałaby funkcję preparacji włókienniczej umożliwiającej formowanie i odbieranie włókna bez zrywów oraz skręcanie i łączenie nici w przędzę w dalszym przerobie, a jednocześnie stanowiłaby preparację uszlachetniającą zwiększającą przyczepność włókna szklanego do żywic i gumy lub nanoszenie jej na wyroby gotowe z włókien szklanych formowanych przy użyciu znanych preparacji włókienniczych.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie sposobu według wynalazku, polegającego na tym, że na włókno szklane w procesie jego formowania bezpośrednio po wyciągnięciu z dyszy przędzalniczej lub na wyroby gotowe z włókien szklanych nanosi się zmodyfikowany poliamid, w którym pewna ilość atomów wodoru przy azocie grup amidowych podstawiona jest podstawnikami o ogólnym wzorze 1 lub 2, w których R oznacza atom wodoru, jednowartościowy rodnik węglowodorów alifatycznych, aromatycznych, cyklicznych lub ich kombinację między sobą, w postaci roztworu w rozpuszczalnikach organicznych z dodatkiem substancji zwilżających, plastyfikujących oraz z ewentualnym dodatkiem katalizatorów powodujących usieczowanie polimeru w procesie utwardzania poliamidu.

Ilość grup podstawnikowych o wzorze 1 lub 2 zajmujących miejsce wodoru przy azocie grup amidowych określa tak zwany stopień podstawienia. Od wielkości stopnia podstawienia zależy zdolność rozpuszczania się zmodyfikowanego poliamidu w rozpuszczalnikach organicznych, elastyczność naniesionej na włókno szklane powłoki, a także wielkość stopnia usieczowania w procesie utwardzenia w obecności odpowiednich katalizatorów. Według wynalazku stosuje się poliamidy o stopniu podstawienia 2–50%. Podstawniki o ogólnym wzorze 1 lub 2 mogą być wprowadzone do makrocząsteczek poliamidów różnych typów, niezależnie od rodzaju podstawowego łańcucha poliamidu lub kopoliamidu, za pomocą znanych sposobów przez działanie formaldehydu i odpowiedniego alkoholu np. metanolu, etanolu lub merkaptanu na poliamid lub kopoliamid w środowisku kwaśnym.

Tak zmodyfikowane poliamidy rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych np. w nasyconych alkoholach alifatycznych, korzystnie w metanolu lub etanolu, lub w ich mieszaninach z wodą lub chlorowcopochodnymi węglowodorów alifatycznych, korzystnie z chloroformem. Zależnie od przeznaczenia włókna stosuje się roztwory poliamidów o stężeniu 0,5–10% w stosunku do masy polimeru.

Do tak przygotowanego roztworu poliamidu dodaje się substancje spełniające pewne funkcje pomocnicze w procesie wytwarzania powłoki poliamidowej na włóknie szklanym. Dla zapewnienia równomiernego rozprowadzenia poliamidu na powierzchni elementarnych włókienek dodaje się środki zwilżające jak: wyższe alkohole nasycone szeregu alifatycznego np. alkohol amylowy, alkohole aryloalifatyczne np. alkohol benzylowy i alkohole cykliczne np. cykloheksanol. Środki zwilżające dodaje się do roztworu poliamidu w ilości 1–20% w stosunku do masy kąpeli.

Dla zwiększenia elastyczności powłoki poliamidowej dodaje się do kąpeli środki plastyfikujące jak np. ftalan dwubutylo, fosforan trójkrezylu i inne wysoko wrzące estry w ilości 1–40% w stosunku do masy polimeru.

Sposobem według wynalazku, zmodyfikowane chemicznie poliamidy lub kopoliamidy mogą być naniesione na włókno bez zmiany ich budowy chemicznej i podstawowych własności lub też mogą być usieciowane i tworzyć struktury przestrzenne trójwymiarowe, powiązane wiązaniami walencyjnymi przez mostki metylenowe.

W tym przypadku do kąpeli preparującej dodaje się katalizatory sieciowania najlepiej dwuzasadowe kwasy organiczne jak kwas szczawiowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy itp. w ilości 0,02–5% w stosunku do masy polimeru.

Włókna szklane biegnące z prędkością 1000–4000 m/min zostają pokryte błonką poliamidu, a następnie zebrane w wiązkę, która nawijana jest na szpule urządzenia odbierającego. Naniesiona błonka poliamidu umożliwia odbieranie włókna bez zrywów, łatwe odwinięcie wiązki ze szpuli odbierającej, jej skręcanie i łączenie nici w przędzę w dalszym procesie przerobu. Po wykonaniu odpowiednich operacji w procesie przerobu włókienniczego, błonkę poliamidu utwardza się przez wygrzewanie w temperaturze 60–150°C, uzyskując w ten sposób na włóknie trwałą i elastyczną powłokę, która przy odpowiednim składzie kąpeli preparującej zawierającej dodatkowo katalizator może w procesie wygrzewania zostać usieciowana poprzecznie wiązaniami walencyjnymi. Taka usieciowana powłoka poliamidowa jest nietopliwa i nierozpuszczalna w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych np. w alkoholach lub węglowodorach.

Przed dalszą przeróbką włókien szklanych na maszynach włókienniczych można w razie potrzeby na tak spreparowaną przędzę nanieść inne środki łatwospieralne w wodzie, które ułatwiają poślizg i przerób przędzy. Po usunięciu tych środków z wyrobu gotowego przez pranie powłoka poliamidowa pozostaje nadal na włóknie.

Sposobem według wynalazku, powłokę poliamidową można również wytwarzać na wyrobach gotowych z włókna szklanego formowanego przy zastosowaniu zwykłych preparacji włókienniczych. Po usunięciu z tych wyrobów preparacji włókienniczej, powleka się je kąpielą zawierającą zmodyfikowany poliamid przez zanurzenie lub naniesienie za pomocą znanych urządzeń wykańczalniczych, a następnie tak spreparowane wyroby podaje się wygrzewaniu w celu utwardzenia lub również usieciowania naniesionej powłoki poliamidowej.

Wytworzone sposobem według wynalazku powłoki poliamidowe zwiększają przyczepność włókna szklanego do żywicy i gumy, są niepalne w kategoriach wymagań stawianych preparacjom na tkaniny ognioodporne tj. nie zapalają się płomieniem i wykazują czas żarzenia poniżej wymagań normy.

Włókna szklane z powłoką poliamidową mogą znaleźć szerokie zastosowanie w produkcji tkanin dekoracyjnych, brezentowych, przeznaczonych na odzież ochronną, do wzmacniania wyrobów z tworzyw sztucznych i do produkcji kordów szklanych służących do wzmacniania gumy.

P r z y k ł a d I. Kąpiel preparującą o składzie:

3 g metylotiometylo-N-polikaproamidu o stopniu podstawienia wynoszącym 25%

0,05 g ftalanu dwubutyłowego

10 ml alkoholu benzylowego

100 ml metanolu

o temperaturze około 50°C wprowadza się do urządzenia nanoszącego preparację, które umieszczone jest między dyszą przednią pojemnika ze stopionym szkłem, a organem odbierającym, przed przewodnikiem zbierającym elementarne włókienka szklane w wiązkę. Włókno wyciągane z dysz przędnych przesuwają po wałeczku nanoszącym preparację, a następnie zbierane jest w wiązkę na przewodniku i nawijane z szybkością 3000 m/min na szpulę odbierającą. Przędzę skręconą z włókna szklanego spreparowanego w ten sposób, poddaje się wygrzewaniu w temperaturze 100°C przez okres 5 minut. Ilość naniesionej powłoki poliamidowej wynosi około 1% w stosunku do masy włókna. Włókna szklane z powłoką wytworzoną w podany wyżej sposób nie wykazują strat wytrzymałości na zerwanie i posiadają lepszą wytrzymałość w pętli niż włókna niepokryte.

Tkaniana wytworzona z włókna spreparowanego tym sposobem, umieszczona w płomieniu palnika bunsenowskiego ulega zwęgleniu bez zapalenia się płomieniem, czas żarzenia wynosi około 1 sekundy.

P r z y k ł a d II. Kąpiel preparującą o składzie:

2 g metoksymetylo-N-polikaproamidu o stopniu podstawienia 14%

0,02 g kwasu maleinowego

0,02 g ftalanu dwubutyłowego
10 ml alkoholu benzylowego
100 ml metanolu

i o temperaturze około 40°C nanosi się na włókno szklane jak w przykładzie I. Przędzę skręconą z tak spreparowanego włókna poddaje się wygrzewaniu w temperaturze 120°C przez okres 15 minut. Z uwagi na zawartość w kąpeli katalizatora sieciowania, powłoka poliamidowa ulega w tym procesie zarówno utwardzeniu jak i usieciowaniu przez co staje się nietopliwa i nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych.

P r z y k ł a d III. Z tkaniny z włókien szklanych formowanych przy zastosowaniu zwykłych preparacji włókienniczych usuwa się tę preparację przez wypalenie w temperaturze około 450°C, a następnie powleka się ją kąpielą preparującą o składzie:

2 g fenylometoksymetylo-N-polikaproamidu o stopniu podstawienia 18%
10 ml alkoholu benzylowego
100 ml metanolu

Temperatura kąpeli wynosi 40°C. Następnie tkaninę odzyna się od nadmiaru kąpeli, suszy i poddaje wygrzewaniu w temperaturze 100°C przez okres 5 minut.

Tak spreparowana tkanina posiada zwiększoną wytrzymałość na ścieranie w stosunku do tkanin nie preparowanych. Włókienka są szczepione ze sobą w miejscach styku, co zapobiega ich rozsuwaniu się w tkaninie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłoki poliamidowej na włóknie szklanym, znamienny tym, że na włókno szklane bezpośrednio po jego wyciągnięciu z dyszy przędzalniczej lub na wyroby gotowe z włókien szklanych nanosi się zmodyfikowany chemicznie poliamid, w którym pewna ilość atomów wodoru przy azocie grup amidowych podstawiona jest podstawnikami o ogólnym wzorze 1 lub 2, w których R oznacza atom wodoru, jednowartościowy rodnik węglowodorów alifatycznych, aromatycznych, cyklicznych lub ich kombinację między sobą, w postaci roztworu w rozpuszczalnikach organicznych o stężeniu 0,5–10% z dodatkiem substancji zwilżających i plastyfikujących oraz z ewentualnym dodatkiem katalizatorów powodujących usieciowanie polimeru, a następnie tak spreparowane włókno lub gotowy wyrób poddaje się procesowi wygrzewania w temperaturze 60–150°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się poliamid o stopniu podstawienia 2–50%.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się nasycone alkohole alifatyczne lub ich mieszaniny z wodą lub z chlorowcopochodnymi węglowodorów alifatycznych.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako nasycone alkohole alifatyczne stosuje się korzystnie metanol i etanol.

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych stosuje się korzystnie chloroform.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancje zwilżające stosuje się wyższe alkohole nasycone szeregu alifatycznego np. alkohol amyłowy, alkohole aryloalifatyczne np. alkohol benzylowy i alkohole cykliczne np. cykloheksanol w ilości 1–20% w stosunku do masy kąpeli.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środki plastyfikujące stosuje się wysoko wrzące estry jak ftalan dwubutyłu, fosforan trójkrezylu itp. w ilości 1–40% w stosunku do masy polimeru.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizatory sieciowania polimeru stosuje się dwuzasadowe kwasy organiczne jak kwas szczawiowy, kwas maleinowy, kwas fumarowy itp. dodane do kąpeli preparującej w ilości 0,02–5% w stosunku do masy polimeru.

9. Sposób według zastrz. 1–8, znamienny tym, że proces sieciowania polimeru prowadzi się łącznie z procesem wygrzewania.

Wzor 1.



Wzor 2.

