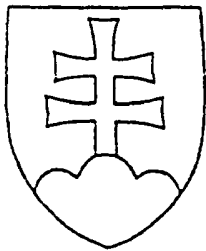


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(22) 04.08.93

(32) 06.08.92,
11.06.93

(31) 926 262,
075 715

(33) US, US

(40) 06.04.94

(21) 829-93

(13) A3

5(51) C 09 J 131/06,
11/02, 11/08

(71) ROHN AND HAAS COMPANY, Philadelphia, PA, US;

(72) ARKENS Charles Thomas, Hatfield, PA, US; GLEIM Robert David, New Hope, PA, US;

(54) Vytvrditeľný vodný prostriedok a jeho použitie ako pojivo netkanej textílie zo sklenných vlákien

(57) Vynález sa týka vytvrditeľného vodného prostriedku, ktorý obsahuje polykyselinu, polyol a prípadne urýchľovač obsahujúci atóm fosforu. Tento prostriedok sa môže používať ako spojivo pre netkané materiály odolné voči teplu, ako sú napríklad netkané materiály na báze sklenných vlákien.

Vytvrditeľný vodný prostriedok a jeho použitie ako spojivo netkanej textílie zo sklenených vlákien

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka vytvrditeľného vodného prostriedku a jeho použitia ako spojiva netkanej textílie zo sklenených vlákien. Podrobne sa tento vynález týka neformaldehydového vytvrditeľného vodného prostriedku a jeho použitia ako spojiva pre netkané materiály rezistentné voči teplu. Podrobnejšie sa tento vynález týka prostriedku, ktorý obsahuje: a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akceleračtor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3, pri čom karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované do menej ako z 35% stálou bázou. Tento prostriedok môže byť použitý ako väzbové činidlo pre netkané materiály založené na sklenených vláknach alebo na iných vláknach odolných voči teplu.

Doterajší stav techniky

Netkané textílie sa skladajú z vlákien, ktoré môžu byť spevňované čisto mechanickými prostriedkami, akým je napríklad spleťanie ihlovaním, postupom pomocou vzduchu alebo mokrým postupom, chemickými spôsobmi, akým je napríklad spracovanie s polymérnymi spojivami, alebo kombináciou mechanických a chemických prostriedkov pred, počas alebo po vytvorení netkanej textílie. Niektoré netkané textílie sa používajú pri teplotách podstatne vyšších ako je teplota miestnosti, ako napríklad netkané textílie obsahujúce sklenené vlákna, ktoré sú impregnované horúcimi asfaltovými prostriedkami pri výrobe materiálov strešnej šindľovej krytiny alebo strešnej lepenkovej krytiny. Ak sa netkaná textília uvedie do kontaktu s horúcim asfaltovým prostriedkom pri teplotách 150 °C až 250 °C, netkaná textília sa môže pre-

hnúť, zraziť alebo inak zničiť. Netkané textílie, ktoré obsahujú tvrditeľný vodný prostriedok, by si mali teda v podstate zachovávať vlastnosti, ktoré prináša vytvrdený vodný prostriedok, akou je napríklad pevnosť v ťahu.

Ďalej by vytvrdený prostriedok nemal v podstate odoberať podstatné vlastnosti netkanej textílie, ako sa to stane napríklad vtedy, keď je vytvrdený prostriedok príliš rigidný alebo krehký, alebo vtedy, keď sa pri podmienkach opracovania stáva lepivým.

Existuje potreba spôsobu výroby netkanej textílie rezistentnej voči teplu použitím vlákien rezistentných voči teplu a vytvrditeľného vodného prostriedku rezistentného voči teplu, ktorý neobsahuje formaldehyd, pretože existujúce a navrhované právne úpravy smerujú ku znižovaniu obsahu alebo k úplnému odstraňovaniu formaldehydu.

USA patentová prihláška č. 4 693 847 popisuje esterifikáciu kolofónia, ktorý je hlavne zmesou monokarboxylových kyselín s napojeným kruhom s 20 atómami uhlíka s polyolmi za prítomnosti katalytického množstva organického esteru kyseliny fosfornej, ako je napríklad 2-etylhexyl-fosfínová kyselina.

USA patentová prihláška č. 4 658 003 popisuje (hydroxy)-fosfínylalkyl(met)akryláty, ktoré sa môžu pripravovať reakciou fosfornej kyseliny s vhodným aldehydom alebo ketónom. Získa sa tak δ -hydroxyalkylfosforitá kyselina, ktorá sa potom nechá zreagovať s kyselinou akrylovou alebo metakrylovou. Pripravujú sa tak (met)akryláty, ktoré je možné ďalej homo- alebo ko-polymerizovať.

USA patentová prihláška č. 5 042 986 popisuje vodný roztok pre spracovanie celulóзовých textílií. Tento roztok pre spracovanie obsahuje cyklický alifatický uhľovodík so 4 až 6 atómami uhlíka s 4 alebo viacerými karboxylovými skupinami, pri čom aspoň dve príľahlé karboxylové skupiny sú v relatívnej trans kon-

figurácii. Roztok pre spracovanie obsahuje vhodné vytvrdzovacie činidlo, ktorým je dihydrogénfosforečnan alkalického kovu alebo fosforitan alkalického kovu, fosfornan alkalického kovu alebo polyfosforečnan alkalického kovu. Je popísané, že tento postup spracovania sa s výhodou používa pre textílie obsahujúce 30 až 100 % celulóзовých materiálov.

USA patentové prihlášky č. 4 820 307, 4 936 865 a 4 975 209 popisujú katalyzátory rýchlej neformaldehydovej esterifikácie a zosieťovania vláknovej celulózy na textilné materiály polykarboxylovými kyselinami, medzi ne patria nasýtené, nenasýtené a aromatické kyseliny a tiež alfa-hydroxykyseliny. Týmito katalyzátormi sú kyslé alebo slabo bázické soli, ktoré sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z dihydrogénfosforečnanov alkalických kovov a fosforitanov, fosfornanov a polyfosforečnanov alkalických kovov.

USA patentová prihláška č. 4 795 533 popisuje pevnú elektrolytovú membránu, ktorá obsahuje trojzložkovú zmes pripravenú zmiešaním organického polyméru, ako je napríklad polyvinylalkohol, s anorganickou zlúčeninou a polyorganickou kyselinou, ako je napríklad kyselina polyakrylová. Je popísané, že anorganická zlúčenina sa vyberie zo skupiny pozostávajúcej z kyseliny fosforečnej, sírovej, heteropolykyselín alebo solí heteropolykyselín. Ku príkladom kyseliny fosforečnej, ktoré sa môžu používať, patrí kyselina fosforná, metafosforečná, ortofosforečná, difosforečná a fosforečná. USA patentová prihláška č. 4 076 917 popisuje β -hydroxyalkylamidy a niektoré ich polyméry ako vytvrdzovacie činidlá polymérov, ktoré obsahujú jednu alebo viac karboxylových alebo anhydridových funkcií. Je popísané, že β -hydroxyamidy sú účinné v roztoku, vodnej emulzii a vo forme potáhového prášku.

Tento vynález prekonáva vyššie uvedené problémy.

Podstata vynálezu

Podľa prvého aspektu podľa tohoto vynálezu sa získava vytvrditeľný vodný prostriedok, ktorý obsahuje a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci atóm fosforu, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je do asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované do 35 % stálou bázou.

Podľa druhého aspektu tohoto vynálezu sa získava spôsob vytvrdzovania polykyselín zahrňujúci a) vytvorenie vytvrditeľného vodného prostriedku podľa prvého aspektu tohoto vynálezu a b) zahrievanie uvedeného vytvrditeľného vodného prostriedku na teploty od asi 120 °C do asi 400 °C.

Podľa tretieho aspektu tohoto vynálezu sa získava spôsob spracovania na teplo rezistentných netkaných materiálov alebo na teplo rezistentných tkanín, vyznačujúci sa tým, že obsahuje: a) uvedenie netkaných materiálov alebo textílií do kontaktu s vytvrditeľným vodným prostriedkom podľa prvého aspektu tohoto vynálezu a b) zahrievanie uvedeného vytvrditeľného vodného prostriedku na teploty v rozmedzí od asi 120 °C do asi 400 °C.

Polykyselina s výhodou znamená polymérnu polykyselinu.

Polymérna polykyselina s výhodou znamená adičný polymér obsahujúci aspoň jeden kopolymerizovateľný etylenicky nenasýtenou karboxylovou kyselinou obsahujúci monomér.

Polyol s výhodou znamená zlúčeninu s molekulovou hmotnosťou menšou než asi 1000, ktorá nesie aspoň dve hydroxylové skupiny.

Polyol s výhodou znamená hydroxylamín.

Hydroxylamín je s výhodou vybraný zo skupiny pozostávajúcej z diizopropanolamínu, 2-(2-aminoetylamino(etanolu, trietanolamínu, tris(hydroxymetyl(-aminometánu a dietanolamínu.

Uvedený pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je s výhodou od asi 1 : 0,2 do asi 1 : 1.

Polyol s výhodou znamená zlúčeninu obecného vzorca $(\text{HO}-\text{CH}(\text{R}^3)\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OH})_2$, v ktorom R^3 v oboch prípadoch znamená atóm vodíka alebo v oboch prípadoch znamená skupinu $-\text{CH}_3$.

Žiadny z vyššie uvedených citovaných dokumentov nepopisuje neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok a jeho použitie ako spojivo pre netkané materiály rezistentné voči teplu. Navyše žiaden z nich nepopisuje prostriedok obsahujúci a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované do 35 % stabilnou bázou.

Tento vynález ďalej poskytuje vytvrditeľný vodný prostriedok, ktorý obsahuje a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované do 35 % stabilnou bázou. Polykyselina s výhodou znamená polymérnu polykyselinu. Polymérna polykyselina s výhodou znamená adičný polymér obsahujúci aspoň jeden kopolymerizovateľný etylenicky nenasýtenou karboxylovou kyselinou ob-

sahujúci monomér. Polyol s výhodou znamená zlúčeninu s molekulovou hmotnosťou menšou než asi 1 000, ktorá nesie aspoň dve hydroxylové skupiny. Polyol s výhodou znamená hydroxylamín. Hydroxylamín je s výhodou vybraný zo skupiny pozostávajúcej z diizopropanolamínu, 2-(2-aminoetylamo)etanolu, trietanolamínu, tris(hydroxymetyl)aminometánu a dietanolamínu.

Pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je s výhodou od asi 1 : 0,2 do asi 1 : 1.

Tento vynález poskytuje tiež vytvrditeľný vodný prostriedok obsahujúci a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované menej ako z 35 % stabilnou bázou. Vysoko reaktívny polyol s výhodou znamená zlúčeninu obecného vzorca $(\text{HO}-\text{CH}(\text{R}^3)\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{OH})_2$, v ktorom R^3 v oboch prípadoch znamená atóm vodíka alebo v oboch prípadoch znamená skupinu $-\text{CH}_3$.

Tento vynález tiež poskytuje spôsob vytvrdzovania polykyselín zahrňujúci a) vytvorenie vytvrditeľného vodného prostriedku, vyznačujúce sa tým, že sa zmieša 1) polykyselina obsahujúca aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, 2) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a 3) akcelerátor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované menej ako z 35 % stabilnou bázou, a b) zahrievanie uvedeného vytvrditeľného vodného prostriedku na teplotu od asi 120 °C do asi 400 °C.

Podľa tohoto vynálezu sa teda získava neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok a jeho použitie ako spojivo pre netkané materiály rezistentné voči teplu, ako sú napríklad netkané materiály na báze sklenených vlákien alebo iné voči teplu rezistentné textílie. Najvýhodnejší prostriedok obsahuje a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci atóm fosforu.

Tento vynález sa teda týka neformaldehydového vytvrditeľného vodného prostriedku a jeho použitia ako spojivo pre netkané voči teplu rezistentné materiály. Tento prostriedok obsahuje a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a c) akcelerátor obsahujúci fosfor, pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované menej ako z 35 % stabilnou bázou. Tento prostriedok sa môže použiť ako spojivo pre netkané voči teplu rezistentné materiály, ako sú napríklad netkané materiály na báze skelných vlákien.

Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok podľa tohto vynálezu je v podstate termoplastický alebo v podstate nezosieťovaný prostriedok, keď sa aplikuje na substrát aj keď môžu byť prítomné malé množstvá voľných alebo náhodne zosieťovaných látok. Pri zahrievaní spojiva sa spojivo vysuší a prebehne vytvrdenie, buď postupne alebo súčasne. Vytvrdením sa tu rozumie štruktúrna alebo morfológická zmena, ktorá je dostatočná pre zmenu vlastností flexibilnej poréznej látky, na ktorú sa aplikuje efektívne množstvo polymérneho spojiva, ako napríklad kovalentnou chemickou reakciou, iónovou interakciou alebo zhrútnutím, zlepšenou priľnavosťou k látke, fázovou transformáciou alebo inverziou, vodíkovým mostíkom apod.

Tento vynález sa týka neformaldehydového vytvrditeľného vodného prostriedku. Pod pojmom "neformaldehydový prostriedok" sa tu rozumie, že prostriedok v podstate neobsahuje formaldehyd ani v podstate neuvolňuje formaldehyd ako dôsledok sušenia alebo vytvrdzovania. Pre minimalizovanie obsahu formaldehydu v prostriedku pripravovaného vo vodnej fáze, je výhodné, pri príprave polyméru obsahujúceho neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok používať polymeračné doplnkové činidlá, ako sú napríklad iniciátory, redukčné činidlá, činidlá prenášajúce reťazce, biocídy, povrchovo aktívne činidlá a podobné látky, ktoré sú samy o sebe bez formaldehydu, negenerujú formaldehyd v priebehu procesu polymerizácie a negenerujú ani neemitujú formaldehyd v priebehu spracovania netkaných materiálov rezistentných voči teplu. Pod pojmom "v podstate bez formaldehydu" sa tu rozumie, že v prípade, keď sú akceptovateľné nízke množstvá formaldehydu v prostriedkoch pripravovaných vo vode alebo keď existujú nutné dôvody pre použitie doplnkových činidiel, ktoré generujú alebo emitujú formaldehyd, môžu sa použiť v podstate neformaldehydové vo vode získavané prostriedky.

Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok obsahuje polykyselinu. Polykyselina musí byť dostatočne málo prchavá, aby v podstate zostávala dostupná pre reakciu s polyolom v prostriedku v priebehu zahrievania a v priebehu procesu vytvrdzovania. Polykyselinou môže byť zlúčenina s molekulovou hmotnosťou menej ako asi 1 000, ktorá nesie aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, ako napríklad kyselina citrónová, butántrikarboxylová kyselina a cyklobutántrikarboxylová kyselina, alebo môže ísť o polymérnu polykyselinu, ako je napríklad polyester obsahujúci aspoň dve karboxylové skupiny a adičný polymér alebo oligomér obsahujúci aspoň dva kopolymerizované monoméry s funkčnou skupinou karboxylovej kyseliny. Polymérna polykyselina znamená s výhodou adičný polymér tvorený aspoň jedným etylenicky nenasýteným monomérom. Adičný polymér môže byť vo forme roztoku adičného polyméru vo vodnom médiu, ako je napríklad v alkáliách rozpustná živica, ktorá sa solubilizuje v bázičkom prostredí vo forme vodnej disperzie, ako je

napríklad emulzne-polymerovaná disperzia, alebo vo forme vodnej suspenzie.

Pojem "vodný", ako je tu uvádzaný, znamená vodu a zmesi pozostávajúce v podstate z vody a rozpúšťadiel, ktoré sú miešateľné s vodou.

Adičný polymér musí obsahovať aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli. Môžu sa používať etylenicky nenasýtené karboxylové kyseliny, ako je napríklad kyselina metakrylová, akrylová, krotónová, fumarová, maleínová, 2-metylmaleínová, itakónová, 2-metylitakónová, δ,β -metylénglutarová, monoalkylmaleáty a monoalkylfumaráty, etylenicky nenasýtené anhydridy, ako je napríklad anhydrid kyseliny maleínovej, anhydrid kyseliny itakónovej, anhydrid kyseliny akrylovej a anhydrid kyseliny metakrylovej, a ich soli v množstve od asi 1 do 100 hmotnostných % vzťahnutých na hmotnosť adičného polyméru. Medzi ďalšie etylenicky nenasýtené monoméry patria monoméry kyseliny akrylovej vrátane metakrylátu, etylakrylátu, butylakrylátu, 2-etylhexylakrylátu, decylakrylátu, metylmetakrylátu, butylmetakrylátu, izodecylmetakrylátu, hydroxyetylakrylátu, hydroxyethylmetakrylátu a hydroxypropylmetakrylátu, akrylamid alebo substituované akrylamidy, styrén alebo substituované styreny, butadién, vinylacetát alebo iné vinylestery, akrylonitril alebo metakrylonitril a podobné.

Adičný polymér, ktorý obsahuje aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, môže mať molekulovú hmotnosť od asi 300 do asi 10 000 000. Výhodnou molekulovou hmotnosťou je hmotnosť od asi 1 000 do asi 250 000. Ak je adičným polymérom v alkáliách rozpustná živica s karboxylovou kyselinou, anhydridom alebo ich soľou, výhodný je obsah od asi 5 % do asi 30 hmotnostných % vzťahnutých na celkovú hmotnosť adičného polyméru, s výhodnou molekulovou hmotnosťou od asi 10 000 do asi 100 000. V alkáliách rozpustné živice s väčšou molekulovou hmotnosťou vedú k vytvrditeľným prostriedkom s príliš veľkou viskozitou.

Ak je adičný polymér vo forme vodnej disperzie alebo vodnej suspenzie a ak je žiadúci malý obsah predbežného zosieťovania alebo gelu, môžu sa používať malé množstvá multi-etylenicky nenasýtených monomérov, ako napríklad allylmetakrylátu, diallyl-ftalátu, 1,4-butyldienglykoldimetakrylátu, 1,6-hexándioldiakrylátu a podobných, v množstve od asi 0,01 % do asi 5 hmotnostných % vzťahnutých na hmotnosť akrylového emulzného kopolyméru.

Ak je adičný polymér vo forme vodnej disperzie, priemer častíc adičného polyméru môže byť od asi 80 nanometrov do asi 1 000 nanometrov, merané prístrojom Brookhaven BI-90 Particle Sizer, ktorý používa techniku rozptylu svetla. Môžu sa však používať aj polymodálne distribúcie veľkosti častíc, ako je to napríklad popísané v USA patentoch č. 4 384 056 a 4 539 361, ktoré sú tu uvedené ako odkazy.

Ak je adičný polymér vo forme vodnej disperzie, môžu sa častice adičného polyméru vyrábať z dvoch alebo viacerých vzájomne nezlúčiteľných kopolymérov. Tieto vzájomne nezlúčiteľné kopolyméry môžu byť prítomné v rôznych morfológických konfiguráciách, ako je napríklad častica jadro/obal, častica jadro/obal s obalom, ktorá neúplne obklopuje jadro, častica jadro/obal s viacerými jadrami, častica so vzájomne sa prestupujúcou mriežkou a podobne.

Adičný polymér sa môže pripravovať technikou polymerizácie v roztoku, emulznej polymerizácie alebo suspenznej polymerizácie polymerizujúcich etylenicky nenasýtených monomérov, ktoré sú známe odborníkom. Ak je žiadúce používať emulznú polymerizáciu, môžu sa používať aniónové alebo neiónové povrchovo aktívne činidlá alebo ich zmesi. Polymerizácia sa môže prevádzať rôznymi spôsobmi, ako je napríklad polymerizácia celého množstva monoméru v reakčnom kotli od začiatku polymerizácie s tým, že na začiatku polymerizačnej reakcie je časť monoméru v reakčnom kotli prítomná v emulgovanej forme spolu s očkami emulzného polyméru s malou veľkosťou častíc prítomnými v reakčnom kotli od počiatku

polymerizácie.

Polymerizačnú reakciu pre prípravu adičného polyméru je možné iniciovať rôznymi spôsobami známymi odborníkom, ako je napríklad použitie tepelného rozkladu iniciátora a použitie oxidačne-redukčnej reakcie ("redox" reakcie) pre generáciu voľných radikálov, aby polymerizácia prebiehala. V inom usporiadaní môže adičný polymér vznikať v prítomnosti činidiel pre prenos reťazcov obsahujúcich fosfor, ako je napríklad kyselina fosforičitá a jej soli, ako je to popísané v USA patentovej prihláške č. 5 077 361, ktorá je tu zahrnutá ako odkaz. Do tej istej molekuly sa tak vnáša akcelerátor obsahujúci fosfor a polykyselinová zložka.

Pre úpravu molekulovej hmotnosti akrylového emulzného kopolyméru sa môžu v polymerizačnej zmesi použiť činidlá pre prenos reťazca, ako sú napríklad merkaptány, polymerkaptány a halogénové zlúčeniny. Obyčajne sa používa od 0 do asi 1 hmotnostného percenta (vzťahnuté na hmotnosť polymérneho spojiva) alkylmerkaptánov so 4 až 20 atómami uhlíka, merkaptopropionovej kyseliny alebo esterov merkaptopropionovej kyseliny.

Karboxylové skupiny polykyselinovej zložky vytvrditeľného neformaldehydového vodného prostriedku sa zneutralizujú stabilnou bázou a to menej ako z asi 35 %, vypočítané na základe ekvivalentov. Pred spracovaním netkaného substrátu je žiadúce, aby zložka adičného polyméru pred, v priebehu alebo po príprave vytvrditeľného vodného prostriedku, adičného polyméru obsahujúceho dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli, bola uvedená do kontaktu so stabilnou bázou.

Je žiadúce, aby pôsobením stabilnej báze došlo k neutralizácii menej než asi 35 % karboxylových skupín, vzťahnuté na ekvivalenty. Výhodná je neutralizácia menšieho množstva ako asi 20 % karboxylových skupín, vzťahnuté na ekvivalenty, stabilnou bázou. Výhodnejšia je neutralizácia menšieho množstva ako asi 5 % karboxylových skupín, vzťahnuté na ekvivalenty, stabilnou

bázou. Ak sa používa poloester dikarboxylovej kyseliny alebo anhydrid dikarboxylovej kyseliny, ekvivalent kyseliny sa vypočíta ako by to bola odpovedajúca dikarboxylová kyselina.

"Stabilná báza" alebo "stála báza" tak, ako je tu tento pojem používaný, sa týka jednomocnej bázy, ktorá je v podstate neprchavá pri podmienkach spracovania, ako je napríklad hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný alebo terc.butylamóniumhydroxid. Stabilná báza musí byť dostatočne neprchavá, aby v podstate zostala v prostriedku behom zahrievania a vytvrdzovania. Vedľa stabilných báz sa môžu súčasne s nimi používať tiež prchavé bázy, ako napríklad amoniak alebo prchavé nižšie alkylamíny, ktoré však nefungujú ako stabilná báza podľa tohoto vynálezu. Tieto bázy neprispievajú k žiadanému stupňu neutralizácie stabilnými bázami. Stabilné viacväzbové bázy, ako je napríklad uhličitan vápenatý, môžu mať sklon k destabilizácii vodnej disperzie, ak adičný polymér sa používa vo forme vodnej disperzie, ale môžu sa používať v malom množstve.

Neformaldehydový vodný prostriedok obsahuje tiež polyol s aspoň dvoma hydroxylovými skupinami. Tento polyol musí byť dostatočne neprchavý, aby v podstate zostával dostupný pre reakciu s polykyselinou v prostriedku behom postupu zahrievania a vytvrdzovania. Polyolom môže byť zlúčenina s molekulovou hmotnosťou menej ako asi 1 000 nesúca aspoň dve hydroxylové skupiny, ako je napríklad etylénglykol, glycerol, pentaerytritol, trimetylolpropán, sorbitol, sacharóza, glukóza, rezorcinol, katechol, pyrogallol, glykolované močoviny, 1,4-cyklohexándiol, dietanolamín, trietanolamín a isté reaktívne polyoly, ako sú napríklad β -hydroxyalkylamidy, napríklad bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamid, ktoré sa môžu pripravovať podľa popisu uvedeného v USA patentovej prihláške č. 4 076 917, alebo môže ísť o adičný polymér, ktorý obsahuje aspoň dve hydroxylové skupiny, ako je napríklad polyvinylalkohol, čiastočne hydrolyzovaný polyvinylacetát a homopolyméry alebo kopolyméry hydroxymetyl(met)akrylátu, hydroxypropyl(met)akrylátu a podobné.

Pomer počtu ekvivalentov karboxyskupín, anhydridových skupín alebo ich solí polykyselín k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín v polyole je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3. Je výhodný nadbytok ekvivalentov karboxyskupín, anhydridových skupín alebo ich solí polykyselín k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín v polyole. Výhodnejší pomer počtu ekvivalentov karboxyskupín, anhydridových skupín alebo ich solí polykyselín k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín v polyole je od asi 1 : 0,2 do asi 1 : 1. Najvýhodnejší pomer počtu ekvivalentov karboxyskupín, anhydridových skupín alebo ich solí polykyselín k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín v polyole je od asi 1 : 0,2 do asi 1 : 0,8.

Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok obsahuje tiež urýchľovač obsahujúci fosfor, ktorým môže byť zlúčenina s molekulovou hmotnosťou menšou ako asi 1 000, ako je napríklad hypofosfornan alkalického kovu, fosfornan alkalického kovu, polyfosfát alkalického kovu, dihydrogénfosforitan alkalického kovu, kyselina polyfosforečná, kyselina alkylfosfínová, alebo môže znamenať oligomér alebo polymér nesúci skupiny obsahujúce fosfor, ako sú napríklad adičné polyméry kyseliny akrylovej a/alebo kyseliny maleínovej, ktoré vznikli za prítomnosti hypofosfornanu sodného, adičné polyméry pripravené z etylenicky nenасыtených monomérov za prítomnosti činidiel pre prenos reťazcov alebo terminátorov na báze fosforitých solí a adičné polyméry obsahujúce monomérne zbytky s kyselinovou funkciou, ako je napríklad kopolymerizovaný fosfoetylmetakrylát a podobné estery kyseliny fosfínovej a kopolymerizované vinylmonoméry kyseliny sulfónovej a ich soli. Urýchľovač obsahujúci fosfor sa môže používať v množstve od asi 1 % do asi 40 hmotnostných percent vzťahnutých na spoločnú hmotnosť polykyseliny a polyolu. Výhodným množstvom urýchľovača obsahujúceho atóm fosforu je množstvo od asi 2,5 do asi 10 hmotnostných % vzťahnutých na spoločnú hmotnosť polykyseliny a polyolu.

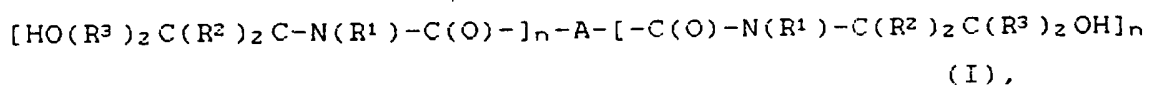
Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok môže ďalej obsahovať konvenčné zložky pre spracovanie, ako sú napríklad

emulgačné činidlá, pigmenty, plnidlá, antimigračné pomocné činidlá, vytvrdzujúce činidlá, zhlukovacie (koagulačné) činidlá, zmáčacie činidlá, biocídy, plastifikátory, organosilany, protipenivé činidlá, farbivá, vosky a antioxidačné činidlá.

Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok sa môže pripravovať tak, že sa zmieša polykyselina, polyol a urýchľovač obsahujúci atóm fosforu konvenčnými spôsobmi zmiešavania. Podľa iného usporiadania môžu byť v rovnakom adičnom polymére prítomní karboxylovú skupinu alebo anhydridovú skupinu obsahujúci polymér a polyol, pri čom adičný polymér obsahuje ako funkčnú skupinu ako karboxylové skupiny, anhydridy alebo ich soli, tak hydroxylovú funkčnú skupinu. Podľa iného usporiadania soli karboxylovej skupiny znamenajú soli funkčných alkanolamínov s aspoň dvoma hydroxylovými skupinami, ako je napríklad dietanolamín, trietanolamín, dipropanolamín a diizopropanolamín. V inom usporiadaní môže byť v rovnakom adičnom polymére prítomný ako polyol tak aj urýchľovač obsahujúci atóm fosforu, pri čom adičný polymér sa zmieša s polykyselinou. Podľa ešte iného usporiadania môže byť v rovnakom adičnom polymére prítomný adičný polymér obsahujúci karboxylovú alebo anhydridovú skupinu, polyol a urýchľovač obsahujúci atóm fosforu. Ďalšie usporiadania sú zrejmé odborníkom. Ako tu bolo vyššie popísané, karboxylové skupiny polykyseliny sa môžu zneutralizovať do rozsahu menej ako asi 35 % stabilnou bázou pred tým, v priebehu toho alebo po tom, ako sa zmiešajú za vzniku vodného prostriedku. Neutralizácia môže byť čiastočne ovplyvňovaná v priebehu tvorby polykyseliny.

Podľa jedného usporiadania podľa vynálezu neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok môže obsahovať vysoko reaktívny polyol s urýchľovačom, ktorý obsahuje atóm fosforu. V prostriedku, ktorý obsahuje a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli a b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny, čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich

soli sú zneutralizované menej ako z 35 % stálou bázou, je možné použiť polyoly, ktoré sú dostatočne reaktívne, čo umožňuje vynechanie urýchľovča obsahujúceho atóm fosforu. Tento prostriedok sa môže použiť ako spojivo pre netkané materiály na bázi skleneného vlákna alebo na iných teple odolných vláknach. Tento prostriedok s výhodou obsahuje vysoko reaktívny polyol, ako je napríklad ALFA, β -hydroxyalkylamid obecného vzorca I



v ktorom A znamená väzbu, atóm vodíka alebo inú jednomocnú alebo viacmocnú organickú skupinu odvodenú od nasýtenej alebo nenasýtenej alkylovej skupiny, v ktorej alkylová skupina je skupina s 1 až 60 atómami uhlíka, ako je napríklad metylová, etylová, propylová, butylová, pentylová, hexylová, heptylová, oktylová, nonylová, decylová, eikosylová, triakontylová, tetrakontylová, pentakontylová, hexylkontylová a podobné, arylové skupiny, ako je napríklad arylová skupina s jedným alebo dvoma jadrami, ako napríklad fenylová, naftylová a podobné skupiny, tri(nižší alkenyl)amínovú skupinu, ako je napríklad trimetylénamínová, trietylénamínová a podobné skupiny, alebo nenasýtenú skupinu, ktorá obsahuje jednu alebo viac etylénových skupín [>C=C<], ako je napríklad etylénová, 1-metylénová, 3-butenyl-1,3-diylová, 2-propenyl-1,2-diylová, karboxy-(nižšia)alkenylová, ako je napríklad 3-karboxy-2-propenyllová skupina a podobné skupiny, nižší alkoxykarbonyl-(nižšia)alkenylová skupina, ako je napríklad 3-metoxycarbonyl-2-propenyllová skupina a podobné skupiny, R^1 znamená atóm vodíka, nižšiu alkylovú skupinu s 1 až 5 atómami uhlíka, ako je napríklad metylová, etylová, propylová, butylová, sek. butylová, pentylová a podobné skupiny, alebo nižšiu hydroxyalkylovú skupinu s 1 až 5 atómami uhlíka, ako je napríklad hydroxyetylová, 3-hydroxypropylová, 2-hydroxypropylová, 4-hydroxybutylová, 3-hydroxybutylová, 2-hydroxy-2metylpropylová, 5-hydroxypentylová, 4-hydroxypentylová, 3-hydroxypentylová, 2-hydroxypentylová a izoméry pentylovej skupiny, R^2 a R^3 znamenajú rovankú alebo rôznu skupinu, ktorá je vybraná zo skupiny pozostávajúcej z atómu vodíka, priamej alebo rozvetvenej nižšej alkylovej skupiny a 1 až 5 atómami uhlíka alebo jedna

skupina R^2 a jedna skupina R^3 znamenajú skupinu, ktorá môže byť spojená tak, aby s atómami uhlíka vytvorila cyklopentenyllovú skupinu, cyklohexylovú skupinu a podobné skupiny, n znamená číslo 1 alebo 2 a n' číslo 0 až 2 alebo ak n' znamená číslo 0, polymér alebo kopolymér (tj. n má hodnotu vyššiu ako 1, s výhodou 2 až 10) vytvorený z β -hydroxyalkylamid, ak A znamená nenasýtenú skupinu.

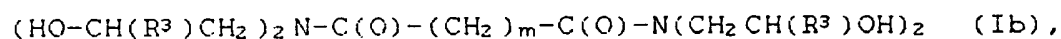
Výhodnými reaktívnymi polyolmi sú také polyoly vyššie uvedného obecného vzorca I, v ktorom R^1

znamená atóm vodíka, nižšiu alkylovú skupinu alebo skupinu $HO(R^3)_2C(R^2)_2C-$, n a n' znamenajú číslo 1, $-A-$ znamená skupinu $(CH_2)_m$, m znamená 0 až 8, s výhodou 2 až 8, v každom prípade znamená atóm vodíka a druhý znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 5 atómami uhlíka, tj. zlúčeninu obecného vzorca I

$$HO-CH(R^3)CH_2-N(R^1)-C(O)-(CH_2)_m-C(O)-N(R^1)-CH_2CH(R^3)OH \quad I(a),$$

v ktorom R^1 , R^3 a m znamenajú ako je vyššie uvedené.

Príklady najvýhodnejších reaktívnych polyolov sú zlúčeniny obecného vzorca Ib



v ktorom R znamená v oboch prípadoch buď atóm vodíka alebo skupinu $-CH_3$.

Špecifickými príkladmi, ktoré patria do skupiny zlúčenín obecného vzorca Ib, sú bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamid, bis[N,N-di(β -hydroxypropyl)]-azelamid, bis[N,N-di(β -hydroxypropyl)]-adipamid, bis[N,N-di(β -hydroxypropyl)]-glutaramid, bis[N,N-di(β -hydroxypropyl)]-sukcínamid a bis[N-metyl-N-(β -hydroxyetyl)]-oxamid.

Podľa jedného usporiadania podľa vynálezu sa môže neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok používať ako spojivo pre teplu odolné netkané textílie, ako sú napríklad netkané textílie, ktoré obsahujú vlákna odolné voči teplu, ako sú na-

príklad aramidové vlákna (vlákna z aromatického polyamidu), keramické vlákna, kovové vlákna, uhlíkové vlákna, polyimidové vlákna, niektoré polyesterové vlákna, vlákna z umelého hodvábu a sklenené vlákna.

Pojem "vlákna odolné voči teplu" tak, ako je tu tento pojem používaný, znamená vlákna, ktoré v podstate nie sú ovplyvnené, ak sú vystavené pôsobeniu teploty nad asi 125 °C. Netkané textílie odolné voči teplu môžu tiež obsahovať vlákna, ktoré samy o sebe nie sú odolné voči teplu, ako napríklad niektoré polyesterové vlákna, vlákna na báze umelého hodvábu, nylonové vlákna a superabsorpčné vlákna, pokiaľ tento materiál neovplyvňuje nepriaznivo vlastný substrát.

Neformaldehydový vytvrditeľný vodný prostriedok sa môže aplikovať na netkaný materiál konvenčnými spôsobmi, ako je napríklad rozprašovanie vzduchom alebo bez vzduchu, škrobenie, nasýtenie, potahovanie valcom, clonové nanášanie, ukladanie holanderom, koagulácia alebo podobné spôsoby.

Vo vodnej fáze pripravovaný neformaldehydový prostriedok, po aplikácii na netkaný materiál, sa zahrieva, aby došlo k vysušeniu a vytvrdeniu. Doba trvania a teplota zahrievania ovplyvňuje rýchlosť sušenia, spracovateľnosť, manipulovateľnosť a vlastnosti spracovaného substrátu. Tepelné spracovanie sa prevádza pri teplote asi 120 °C až asi 400 °C počas doby od 3 sekúnd do asi 15 minút. Výhodné je spracovanie pri teplote asi 150 °C až asi 200 °C. Ak je to žiadúce, môže dôjsť k vysušeniu a vytvrdeniu v dvoch alebo viacerých stupňoch. Napríklad prostriedok sa môže najskôr zahrievať dostatočne dlhú dobu na takú teplotu, aby v podstate došlo k jeho vysušeniu, ale v podstate aby nedošlo k vytvrdzovaniu prostriedku. Potom sa zahrieva druhýkrát na vyššiu teplotu a/alebo dlhší čas, aby došlo k vytvrdeniu. Takýto postup, ktorý je označovaný ako "B-stupňový", sa môže pre netkaný materiál spracovaný so spojivom, napríklad vo valcovej forme, pričom potom sa môže vytvrdzovať v ďalšom stupni, s alebo bez tvarovania alebo skladania do príslušnej

konfigurácie súčasne s postupom vytvrdzovania.

Netkané materiály sa môžu používať pre také aplikácie, ako sú napríklad izolačné tehly alebo izolačné role alebo ako vystužovacie podložky pre aplikácie na strechách alebo podlahách, ako hrubá predpriadza, ako substráty založené na mikroskle pre tlačené obvody alebo separátory batérií, ako filtračný materiál, ako pásy a ako vystužovací mul v cementových alebo necementových potáhoch pri murovaní.

Tento vynález bude v ďalšej časti popísaný pomocou príkladov.

Príklady prevedenia vynálezu

Príklad 1

Príprava vytvrditeľného vodného prostriedku. Príprava vzorky 1.

K 178,94 gramom kyseliny polyakrylovej (molekulová hmotnosť 60 000) sa pridá 11,44 g glycerolu, 5,62 g monohydrátu fosforanu sodného a 4,0 g vody, pH zmesi bolo 2,1, viskozita 208 mNsm⁻² (centipois) (merané na viskozimetri Brookfield LVF, vreteno č. 4 pri 400 otáčkach za minútu). Aktívnych zložiek bolo 30,9 % (aktívne zložky sú všetky zložky iné ako voda). Vzorka č. 1 je vytvrditeľný vodný prostriedok podľa tohoto vynálezu.

Príklad 2

Príprava iných vytvrditeľných vodných prostriedkov. Príprava vzoriek 2 až 5 a porovnávacích vzoriek A až B.

Vzorky 2 až 5 a porovnávacie vzorky A až B sa pripravujú podľa postupu prípravy vzorky 1 s obsahom zložiek v takých množstvách, aké sú uvedené v tabuľke 2.1.

Tabuľka 2.1

Príprava vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	g polykyseliny	g polyolu	g urýchľ.	H ₂ O
2	100 polyakrylovej ¹	40,6 HEA ²	4,13 SHP ³	60,6
3	125 polyakrylovej ¹	15,3 PE ⁵	9,8 SHP ³	512,3
4	140 polyakrylovej ¹	49,3 HEA ²	5,5 SHP ³	81,77
5	160 p(AA/MA/SHP) ¹⁰	124,8 HEA ²	viď ¹⁰	266,9
A	92,6 polyakrylovej ¹	žiadny	žiadny	43,6
B	146,5 polyakrylovej ⁸	35 HEA ²	5,4 SHP ³	83,29

- 1 polyakrylová kyselina s molekulovou hmotnosťou približne 60 000 ako 25 % pevná látka
- 2 bis[N,N-di(β-hydroxyetyl)]-adipamid ako 40 % pevná látka
- 3 monohydrát fosforanu sodného
- 4 polyakrylová kyselina s molekulovou hmotnosťou približne 40 000 ako 35 % pevná látka
- 5 pentaerytritol
- 6 polyakrylová kyselina s molekulovou hmotnosťou 60 000, zneutralizovaná z 20 % hydroxidom sodným, ako 26,3 % pevná látka
- 7 pridá sa tiež 29,6 gramov silanu (1 % aktívneho) s epoxy-funkciou
- 8 polyakrylová kyselina s molekulovou hmotnosťou 60 000, zneutralizovaná zo 40 % hydroxidom sodným, ako 27,5 % pevná látka
- 9 pridá sa tiež 29,9 gramov silanu (1 % aktívneho) s epoxy-funkciou
- 10 kopolymér 57 dielov kyseliny akrylovej a 25,7 dielu kyseliny maleínovej pripravený za prítomnosti 17,3 dielu fosforanu sodného (45 % pevnej látky)

Pripravajú sa vzorky 2 až 5 podľa vynálezu. Porovnávacia vzorka A obsahuje polykyselinu, ale neobsahuje polyol alebo urýchľovač, ktorý obsahuje atóm fosforu. Porovnávacia zlúčenina B je zneutralizovaná stabilnou bázou v množstve väčšom ako asi 30 %.

Príklad 3

Spracovanie netkaných materiálov odolných voči teplu a testovanie pevnosti v ťahu spracovaných netkaných materiálov.

Netkaný substrát zo sklenených vlákien sa pripraví na poloprevádzkovej linke Fourdriner (typický prístroj na výrobu rohoží zo skelných vlákien). Používa sa sklenené vlákno s dĺžkou 3,2 cm (vlákno Owens Corning Fiberglas 685-M). Sklenené vlákno sa disperguje so 14 ppm kationového dispergačného činidla (KATAPOL VPTM-532, GAF Chemical Corp.) a s 31 ppm polyakrylamidového tužidla (NalcoTM 2386). Základná hmotnosť pripravenej rohože bola $0,08 \text{ kgm}^{-2}$. V laboratóriu sa kontinuálna fólia nareže na listy s veľkosťou 17,8 cm krát 27,9 cm, ktoré sa umiestnia do muflovej pece s teplotou 600°C , aby sa odstránilo pojidlo a zvyšné organické materiály. Vzorka 1, ku ktorej sa pridá 0,5 hmotnostného % (vzťahnuté na hmotnosť pevných látok spojiva) aminosilanu s epoxidovou funkciou, sa potom naniesie na list, nadbytok spojiva sa odstráni vo vákuu, spracovaný list sa vysuší a vytvrdzuje sa 3 minúty v Mathisovej peci pri teplote 200°C . Nanoseného spojiva bolo 28 % (hmotnosť suchého spojiva ku hmotnosti skla).

Vytvrdený list sa potom nareže na pásy s veľkosťou 2,54 cm krát 10,16 cm. Pásy boli testované na pevnosť v ťahu tak, že sa pásik umiestni medzi dve čeľuste testovacieho zariadenia pre pevnosť v ťahu Thwing-Albert Intelect 500 tensile tester. Vzorky sa od seba odťahujú krížovou rýchlosťou 5,08 cm za minútu. Pevnosť v ťahu za mokra sa meria na druhej sade rovnakým spôsobom pripravených prúžkov vytvrdeného listu, ktoré sa nechajú nasiaknuť jednu hodinu vo vode pri 85°C . Vzorky sa odstránia z vody a zatiaľ čo sú ešte vlhké testujú sa na pevnosť v ťahu.

Pevnosť v ťahu za mokra vytvrditeľným vodným prostriedkom spracovaného netkaného materiálu, ktorá je podstatnou časťou pevnosti v ťahu za sucha podobne spracovaného netkaného materiálu.

lu, je ukazateľom toho, že materiál bol vytvrdený a že bol získaný užitočný vysokým teplotám odolávajúci vytvrdený vodným prostriedkom spracovaný materiál.

Výsledky testov pre vzorky 1 až 5 a porovnávacie vzorky A a B boli získané rovnakým spôsobom, ako je vyššie uvedené, až na to, že vzorka 3 bola aplikovaná na mikrosklenený substrát (Whatman 934-AH). Tieto výsledky sú uvedené v tabuľke 3.1.

Tabuľka 3.1

Testovanie pevnosti v ťahu (kg/cm) spracovaných netkaných materiálov

vzorka	pevnosť v ťahu za sucha	pevnosť v ťahu za mokra
1	6,3	3,6
2	4,64	3,8
3	2,38	1,66
4	5,04	3,28
5	4,68	2,38
A	5,44	0,36
B	5,31	0,65

Príklad 4

Vplyv množstva urýchľovača (akcelerátora) na vlastnosti netkaného materiálu zo sklenených vlákien spracovaného s vytvrditeľným vodným prostriedkom

Vzorky 6 až 9 a porovnávacia vzorka C sa pripravujú nasledujúcim spôsobom. Ku zmesi 100 gramov kyseliny polyakrylovej (zneutralizovanej v rozsahu do 3 % stabilnou bázou) a 25,6 g glycerolu sa pridávajú rôzne množstvá monohydrátu fosforanu sodného (SHP), ako je to uvedené v tabuľke 4.1. Tieto vodné prostriedky sa aplikujú na mikrosklenený substrát (Whatman 934AH) a testujú sa spôsobom podľa príkladu 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 4.1.

Tabuľka 4.1

Vplyv množstva urýchľovača

vzorka	hmotnostné % SHP	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
		za sucha	za mokra
6	2,15	2,50	2,05
7	1,49	2,90	2,11
8	0,76	2,30	1,89
9	0,38	2,95	1,53
C	0	2,36	0,09

Vzorky 6 až 9 podľa tohoto vynálezu vykazujú podstatné zachovanie pevnosti v ťahu v teste v pevnosti v ťahu za mokra. Porovnávacia vzorka C, ktorá obsahuje polykyselinu a polyol, ale ktorá neobsahuje urýchľovač obsahujúci atóm fosforu, nevykazuje v podstate žiadnu pevnosť v ťahu za mokra.

Príklad 5

Vplyv urýchľovacieho prostriedku na vlastnosti netkaného materiálu zo sklenených vlákien spracovaného s vytvrditeľným vodným prostriedkom

Ku zmesi 168,6 gramu kyseliny polyakrylovej (z 25 % pevnej, zneutralizovanej do množstva 3 % stabilnou bázou) a 23,5 g bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamidu (zo 40 % ako pevná látka) sa pridá 4,32 g rôznych urýchľovačov, ako je to uvedené v tabuľke 5.1. Tieto vodné prostriedky sa aplikujú na netkané materiály zo sklenených vlákien a testujú sa spôsobom podľa príkladu 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 5.1.

Tabuľka 5.1
Vplyv zloženia urýchľovača

vzorka	urýchľovač	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
		za sucha	za mokra
10	fosfornan sodný	5,89	4,09
11	kyselina fosforečná	6,55	1,75
12	kyselina fosforitá	6,37	3,71
13	dihydrogénfosforečnan sodný	7,04	2,97
D	kyselina p-toluénsulfónová	7,65	0,14
E	hydrogénfosforečnan sodný	5,95	0,054

Príklad 6

Vplyv rozsahu neutralizácie na vlastnosti netkaného materiálu zo sklenených vlákien spracovaného s vytvrditeľným vodným prostriedkom - vytvrditeľný prostriedok, ktorý obsahuje reaktívny polyol a neobsahuje žiadny urýchľovač

Zmes 100 gramov kyseliny polyakrylovej (molekulová hmotnosť 60 000, z 25 % pevná), ktorá bola zneutralizovaná v rozsahu do 2 % stabilnou bázou v priebehu syntézy polykyseliny, a 41,7 g bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamidu (zo 40 % pevná látka) sa upraví tak, aby bola neutralizovaná do rôzneho stupňa (vypočítané ako ekvivalenty kyseliny zneutralizovanej vzhľadom k celkovému množstvu kyseliny) hydroxidom sodným, stabilnou bázou, ako je to uvedené v tabuľke 6.1. Tieto vodné prostriedky sa aplikujú na netkané materiály zo sklenených vlákien a testujú sa spôsobom podľa príkladu 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 6.1.

Tabuľka 6.1

Vplyv rozsahu neutralizácie

vzorka	% neutralizácie	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
		za sucha	za mokra
14	2	6,48	3,42
15	12	6,66	2,7
16	22	6,84	1,8
17	32	7,02	0,9
F	42	6,84	0,18
G	52	6,12	0

Vzorky 14 až 17 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú reaktívny polyol, vykazujú vysokú úroveň zachovania pevnosti v ťahu za mokra, zatiaľčo porovnávacie vzorky FG a G pri vyššom rozsahu neutralizácie toto nevykazujú.

Príklad 7

Vplyv rozsahu neutralizácie na vlastnosti netkaného materiálu zo sklenených vlákien spracovaného s vytvrditeľným vodným prostriedkom

Ku zmesi 100 gramov kyseliny polyakrylovej (molekulová hmotnosť 60 000, z 25 % pevná látka), ktorá bola zneutralizovaná v rozsahu do 2 % stabilnou bázou behom syntézy polykyseliny, a 41,7 g bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamidu sa pridá 4,17 g monohydrátu fosfornanu sodného. Prostriedok sa upraví tak, aby bol neutralizovaný do rôzneho stupňa (vypočítané ako ekvivalenty kyseliny zneutralizovanej vzhľadom k celkovému množstvu kyseliny) hydroxidom sodným, stabilnou bázou, ako je to uvedené v tabuľke 7.1. Tieto vodné prostriedky sa aplikujú na netkané materiály zo sklenených vlákien a testujú sa spôsobom podľa príkladu 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 7.1.

Tabuľka 7.1
Vplyv rozsahu neutralizácie

vzorka	% neutralizácie	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
		za sucha	za mokra
18	2	5,36	3,58
19	12	5,78	3,26
20	22	5,04	3,28
21	31	4,82	2,02
H	42	5,31	0,85
I	52	5,20	0,92

Vzorky 18 až 21 podľa tohoto vynálezu vykazujú vysokú úroveň zachovania pevnosti v ťahu, zatiaľčo porovnávacie vzorky H a I pri vyššom rozsahu neutralizácie toto nevykazujú.

Príklad 8

Vplyv doby zahrievania/teploty na vlastnosti netkaného materiálu zo sklenených vlákien spracovaného s vytvrditeľným vodným prostriedkom

Ku zmesi 100 gramov kyseliny polyakrylovej (molekulová hmotnosť 60 000, z 25 % pevná látka), ktorá bola zneutralizovaná v rozsahu do 3 % stabilnou bázou, a 41,7 g bis[N,N-di(β -hydroxyetyl)]-adipamidu (zo 40 % pevná látka) sa pridá 4,17 g monohydrátu fosforanu sodného. Tento vodný prostriedok sa aplikuje na netkané materiály zo sklenených vlákien a testuje sa spôsobom podľa príkladu 3. Výsledky sú uvedené v tabuľke 8.1.

Tabuľka 8.1
Vplyv doby zahrievania/teploty

teplota (°C)	doba (min)	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
		za sucha	za mokra
140	1	5,47	0
140	2	5,85	0,27
140	3	6,3	0,27
140	4	7,81	0,27
160	1	5,54	0,22
160	2	6,53	1,53
160	3	8,03	3,53
160	4	7,34	4,30
180	1	7,79	1,96
180	2	6,75	4,63
180	3	5,92	4,30
180	4	5,85	3,87
200	1	6,41	3,26
200	2	5,09	3,31
200	3	5,4	3,62
200	4	4,86	3,42

Vzorky podľa tohoto vynálezu vykazujú vysokú hodnotu zachovania pevnosti v ťahu za mokra, ak sa podrobia dostatočnému tepelnému spracovaniu počas dostatočnej doby. Predpokladá sa, že zahrievanie na teplotu 140 °C počas doby dlhšej ako 4 minúty je efektívne pre vytvrdenie prostriedku. Výhodnými sú teploty od asi 150 °C do 200 °C.

Príklad 9

Použitie fosfornanu sodného ako urýchľujúcej zložky vytvrditeľného vodného prostriedku

Príprava a testovanie vzorky 22. Zmes 19,0 gramu kyseliny polyakrylovej s molekulovou hmotnosťou 60 000 (25 % pevnej látky), 0,475 g monohydrátu fosfornanu sodného, 2,023 g glycerolu a 2,662 g vody sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Zmes sa suší na vzduchu 4 až 5 dní. Potom sa premiestni

do pece s núteným obehom vzduchu, kde sa ponechá 8 hodín pri 35 °C. Výsledný film mal hrúbku asi 0,1 cm. Z filmu sa odreže vzorka s hmotnosťou asi 0,5 g, zahreje sa ako je to uvedené v tabuľke 9.1 a potom sa znovu zváži. Vytvrdený film sa nechá nasiaknuť vodou (48 hodín) a opäť sa zváži. Stanoví sa vážkový pomer napučania s použitím opravy na rozpustnú frakciu. Nezávisle bolo zistené, že tento spôsob má 95% interval spoľahlivosti 0,60. Pomer napučania je braný ako miera stupňa vytvrdenia, nižšie číslo znamená väčšiu hustotu zosieťovania a teda väčší rozsah vytvrdenia a väčšiu účinnosť ako polymérne spojivo pre netkané materiály rezistentné voči teplu.

Príprava a testovanie porovnávacej vzorky J. Zmes 20,0 g kyseliny polyakrylovej s molekulovou hmotnosťou 60 000 (25 % pevnej látky) a 2,13 g glycerolu sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Táto zmes sa suší 4 až 5 dní. Potom sa premiestni do pece s núteným obehom vzduchu na 8 hodín pri 35 °C. Výsledný film sa spracuje. Zmeria sa pomer napučania rovnakým spôsobom ako pri testovaní vyššie uvedenej vzorky 22.

Tabuľka 9.1

Vplyv urýchľovača na pomer napučania vytvrditeľného vodného prostriedku

vzorka	pomer napučania	
	zahr. 6 min/150 °C	zahr. 6 min/180 °C
23	10,4	4,5
J	16,5	7,1

Vzorka 23 podľa tohoto vynálezu, ktorá obsahuje urýchľovač obsahujúci atóm fosforu, vykazuje lepšiu schopnosť vytvrďovania ako porovnávacia vzorka J, ktorá neobsahuje urýchľovač.

Príklad 10

Použitie fosfornanu sodného ako urýchľujúcej zložky vytvrditeľného vodného prostriedku s použitím rôznych polyolov

Príprava vzoriek 24 až 28 a porovnávacích vzoriek K až O. Zmes kyseliny polyakrylovej s molekulovou hmotnosťou 60 000 (PAA, 25 % pevnej látky), monohydrátu fosfornanu sodného (SHP), polyolu a vody, ako je to uvedené v tabuľke 10.1, sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa potom spracuje a testuje rovnakým spôsobom ako v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 10.2.

Tabuľka 10.1

Príprava vzoriek 24 až 28 a porovnávacích vzoriek K až O

vzorka	g PAA	g SHP	g polyolu	g vody
24	16,0	0,40	2,95 dietylenglykolu	5,14
K	16,0	0	2,95 dietylenglykolu	0
25	16,0	0,475	2,05 etylenglykolu	2,72
L	16,0	0	2,05 etylenglykolu	0
26	19,0	0,475	2,84 D-glukónovej kys. ¹	9,56
M	19,0	0	2,84 D-glukónovej kys. ¹	9,56
27	19,0	0,475	2,82 B-D-laktózy	4,52
N	19,0	0	2,82 B-D-laktózy	4,52
28	19,0	0,475	2,82 sacharózy	4,52
O	19,0	0	2,82 sacharózy	4,52

1 pridané ako vápenatá soľ

Tabuľka 10.2

Vplyv urýchľovača na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer napučania (zahrievané 6 min na 180 °C)
24	4,0
K	8,3
25	3,5
L	5,5
26	14,4
M	rozpustené
27	9,6
N	rozpustené
28	7,6
O	rozpustené

Vzorky 24 až 28 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú rôzne polyoly a urýchľovač obsahujúci atóm fosforu, vykazujú lepšiu odpoveď vytvrditeľnosti ako porovnávacie vzorky K až O, ktoré neobsahujú žiadny urýchľovač.

Príklad 11

Vplyv množstva polyolovej zložky na vytvrdzovanie vytvrditeľného vodného prostriedku

Príprava vzoriek 29 až 36. Zmes polyakrylovej kyseliny s molekulovou hmotnosťou 60 000 (PAA s obsahom 25 % pevnej látky), monohydrátu fosfornanu sodného (SHP) a polyolu, ako je to uvedené v tabuľke 11.1, sa riadne premieša a vleje sa do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa spracuje a testuje rovnako ako vyššie v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 11.2.

Tabuľka 11.1
Príprava vzoriek 29 až 36

vzorka	g PAA	g SHP	g polyolu
29	22,0	0,55	0,234 glycerolu
30	20,0	0,50	0,534 glycerolu
31	20,0	0,50	1,065 glycerolu
32	19,0	0,475	2,023 glycerolu
33	21,0	0,525	1,46 pVOH ¹
34	19,0	0,475	3,30 pVOH
35	16,5	0,413	5,73 pVOH
36	14,0	0,35	9,72 pVOH

1 pVOH znamená polyvinylalkohol používaný ako roztok Airvol 203 s 25 % pevných látok

Tabuľka 11.2

Vplyv obsahu polyolu na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer hydroxy/karboxy skupín	pomer napučania (zahr. 6 min na 180 °C)
29	0,1	9,9
30	0,25	5,4
31	0,5	7,0
32	1,0	4,5
33	0,1	14,0
34	0,25	6,8
35	0,5	4,4
36	1,0	4,5

Vzorky 29 až 32 a 33 až 36, všetky podľa tohoto vynálezu, obsahujúce rôzne množstvá polyolov a urýchľovač, ktorý obsahuje atóm fosforu, vykazujú zvyčajne vytvrdzovateľnosti, tj. zníženie pomeru napučania, s rastúcim pomerom hydroxylových skupín ku karboxylovým skupinám.

Príklad 12

Použitie rôznych urýchľovačov, ktoré obsahujú atóm fosforu, vo vytvrditeľných vodných prostriedkoch

Príprava vzoriek 37 až 40 a porovnávacej vzorky P. Zmes polyakrylovej kyseliny s molekulovou hmotnosťou 60 000 (PAA, ako 25 % pevnej látky), urýchľovača, glycerolu a vody, v množstvách uvedených v tabuľke 12.1, sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa spracuje a testuje ako je vyššie uvedené v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 12.2.

Tabuľka 12.1

Príprava vzoriek 37 až 40 a porovnávacej vzorky P

vzor- ka	g PAA	g urýchľovača	g glycerolu	g vody
37	23,0	0,965 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	2,45	2,83
38	23,0	0,676 H_3PO_4 (85%)	2,45	3,12
39	23,0	0,575 H_3PO_3	2,45	3,22
40	23,0	0,723 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,45	3,08
P	20,0	0	2,13	0

Tabuľka 12.2

Vplyv typu urýchľovača na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer napučania (zahrievané 6 min na 180 °C)
37	5,9
38	2,0
39	2,1
40	4,1
P	7,1

Vzorky 37 až 40 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú rôzne urýchľovače obsahujúce atóm fosforu, vykazujú lepšiu vytvrditeľnosť ako porovnávacia vzorka P, ktorá neobsahuje urýchľovač.

Príklad 13

Použitie rôznych polykyselinových zložiek vo vytvrditeľných vodných prostriedkoch

Príprava vzoriek 41 až 44. Zmes polykyseliny, ako je to uvedené v tabuľke 13.1, urýchľovača monohydrátu fosfornanu sodného (SHP), glycerolu a vody sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa spracuje a testuje rovnakým spôsobom ako vyššie v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 13.2. Pomery napučania boli stanovené v uvedených

rozpúšťadlách, nie vo vode.

Tabuľka 13.1

Príprava vzoriek 41 až 44

vzorka	g polykyseliny ¹	g SHP	g glycerolu	g vody
41	17,0 A	0,25	0,51	6,79
42	17,0 B	0,25	0,53	7,28
43	17,0 C	0,25	0,52	7,09
44	18,0 D	0,19	0,67	5,01

- 1 Polykyselina A znamená 70 styrénu/ 15 metylmetakrylátu/ 15 kyseliny akrylovej (25 % pevnej látky).
 Polykyselina B znamená 50 styrénu/ 10 hydroxyetylmetakrylátu/ 10 metylmetakrylátu/ 30 kyseliny akrylovej (25 % pevnej látky).
 Polykyselina C znamená 60 styrénu/ 10 A-metylstyrénu/ 30 kyseliny akrylovej (25 % pevnej látky).
 Polykyselina D znamená 70 2-etylhexylakrylátu/ 30 kyseliny metakrylovej (35 % pevnej látky).

Tabuľka 13.2

Vplyv typu polykyseliny na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer napučania (zahrievané 6 min na 180 °C)
41	8,5 (etylmetylketón)
42	5,1 (etylmetylketón)
43	7,6 (etylmetylketón)
44	5,2 (acetón)

Vzorky 41 až 44 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú rôzne polykyseliny, vykazujú odpoveď vytvrditeľnosti. Všetky polykyselinové prostriedky samotné skôr ako súčasť vytvrditeľného prostriedku podľa tohoto vynálezu sa rozpúšťajú v použitých rozpúšťadlách.

Príklad 14

Použitie zložiek polyakrylových kyselín s rôznou molekulovou hmotnosťou vo vytvrditeľných vodných prostriedkoch

Príprava vzoriek 45 až 50. Zmes kyseliny polyakrylovej (PAA), ako je to uvedené v tabuľke 14.1, urýchľovača monohydrátu fosforanu sodného (SHP), polyolu, v množstvách uvedených v tabuľke 14.1, a vody sa riadne premieša a naleje sa do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa potom spracuje a testuje sa podobne ako je vyššie uvedené v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 14.2.

Tabuľka 14.1
Príprava vzoriek 45 až 50

vzorka	g PAA	g SHP	g polyolu
45	14,0 (molekulová hmot. 2 000, 40 % pevnej látky)	0,56	2,39 glycerolu
46	19,0 (molekulová hmot. 60 000, 25 % pevnej látky)	0,475	2,02 glycerolu
47	19,0 (molekulová hmot. 190 000, 25 % pevnej látky)	0,475	2,02 glycerolu
48	16,0 (molekulová hmot. 2 000, 40 % pevnej látky)	0,64	4,45 pVOH
49	24,0 (molekulová hmot. 60 000, 40 % pevnej látky)	0,60	4,17 pVOH
50	24,0 (molekulová hmot. 190 000, 25 % pevnej látky)	0,60	4,17 pVOH

Tabuľka 14.2

Vplyv molekulovej hmotnosti kyseliny polyakrylovej na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer		pomer napučania	
	hydroxy/karboxy skupín	(6 min/150 °C)	(6min/180 °C)	
45	1,0	rozpustené	14,1	
46	1,0	10,14	4,5	
47	1,0	8,7	4,9	
48	0,25	rozpustené	23,4	
49	0,25	17,6	9,4	
50	0,25	7,7	4,4	

Vzorky 45 až 50 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú polyakrylovú kyselinu s rôznymi molekulovými hmotnosťami, vykazujú odpoveď vo vytvrditeľnosti. Spracovanie s kyselinou polyakrylovou s vyššou molekulovou hmotnosťou a spracovanie pri vyššej teplote vedie k vyššej vytvrditeľnosti.

Príklad 15

Použitie polykyselinových zložiek vytvorených za prítomnosti fosforanu sodného vo vytvrditeľných vodných prostriedkoch

Príprava vzorky 51 a porovnávacej vzorky Q. Zmes poly(66 kyseliny akrylovej/28 anhydridu kyseliny maleínovej) (polykyselina; 56 % pevnej látky), ktorá sa pripraví za prítomnosti 6 hmotnostných % monohydrátu fosforanu sodného, glycerolu v množstve uvedenom v tabuľke 15.1, a vody sa riadne premieša a naleje do plochej Petriho misky. Táto vzorka sa potom spracuje a testuje rovnakým spôsobom ako je vyššie uvedené v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 15.2.

Príprava vzorky 52 a porovnávacej vzorky R. Zmes poly(82 kyseliny akrylovej/12 anhydridu kyseliny maleínovej) (polykyselina; 56 % pevnej látky), ktorá sa pripraví za prítomnosti 6 hmotnostných % monohydrátu fosforanu sodného, glycerolu v množstve uvedenom v tabuľke 15.1, a vody sa riadne premieša a naleje do

plochej Petriho misky. Táto vzorka sa potom spracuje a testuje rovnakým spôsobom ako je vyššie uvedené v príklade 9. Pomery napučania sú uvedené v tabuľke 15.2.

Tabuľka 15.1

Príprava vzoriek 51 až 52 a porovnávacích vzoriek Q a R

vzorka	g polykyseliny	g vody	g polyolu
51	13,0	18,56	3,13 glycerolu
Q	13,0	18,56	0
52	13,0	18,42	3,02 glycerolu
R	13,0	18,42	0

Tabuľka 15.2

Vplyv polykyselinových zložiek vytvorených za prítomnosti fosforanu sodného na pomer napučania vytvrditeľných vodných prostriedkov

vzorka	pomer napučania (zahrievané 6 min na 180 °C)
51	5,4
Q	rozpustené
52	11,3
R	rozpustené

Vzorky 51 až 52 podľa tohoto vynálezu, ktoré obsahujú polykyselinové zložky vytvorené za prítomnosti fosforanu sodného, vykazujú odpoveď vo vytvrditeľnosti. Porovnávacie vzorky Q a R ukazujú, že odpovedajúce polykyselinové zložky vytvorené za prítomnosti fosforanu sodného sa nevytvrdzujú za neprítomnosti polyolu pri použitých podmienkach.

Príklad 16

Použitie rôznych hydroxylamínov ako polyolovej zložky vo vytvrditeľných vodných prostriedkoch

Príprava vzoriek 53 až 57. Zmes polyakrylovej kyseliny (45 % pevnej látky) s molekulovou hmotnosťou 10 000, ktorá má karboxylové kyseliny zneutralizované do rozsahu 1,9 % hydroxidom sodným (stabilná báza) a do ďalšieho rozsahu v hodnote 5,3 % hydroxidom amónnym (prchavá báza) na pH 3,5, urýchľovača monohydrátu fosfornanu sodného (3,3% roztok), polyolu a vody, v množstvách ako je to uvedené v tabuľke 16.1 (množstvá sú vybrané tak, aby celkom bolo asi 18 % pevnej látky), sa riadne premieša. Táto zmes sa aplikuje na za mokra vytvorený list zo sklenených vlákien spôsobom podľa vyššie uvedeného príkladu 3. Tento list, po vystavení pôsobeniu vákua, aby sa odstránil nadbytok spojivovej zložky, sa zahrieva 3 minúty na teplotu 200 °C. Získaná vzorka sa potom testuje, ako je vyššie uvedené v príklade 3. Výsledky pevnosti v ťahu sú uvedené v tabuľke 16.2. Vzorky boli testované tiež pri nižších teplotách. Výsledky pevnosti v ťahu pri rôznych teplotách sú uvedené v tabuľke 16.3.

Tabuľka 16.1
Príprava vzoriek 53 až 57

vzorka	g PAA	g urýchľovača	g polyolu ¹	g vody
53	104,6	2,1	6,1 P1	187,2
54	107,2	2,1	4,6 P2	186,1
55	102,5	2,1	6,3 P3	189,1
56	108,3	2,1	4,1 P4	185,5
57	103,6	2,1	4,7 P5	189,7

- 1 Polyoly znamenajú: P1 znamená diizopropanolamín, P2 znamená 2-(-aminoetylamo)etanol, P3 znamená trietanolamín, P4 znamená tris(hydroxymetyl)aminometán, P5 znamená dietanolamín

Tabuľka 16.2

Výsledky testu pevnosti v ťahu spracovaných netkaných materiálov zahriatych na 200 °C

vzorka	pevnosť v ťahu (kg/cm)	
	za sucha	za mokra
53	7,38	5,26
54	7,47	5,13
55	8,60	5,13
56	7,56	3,91
57	7,42	5,20

Tabuľka 16.3

Výsledky testu pevnosti v ťahu spracovaných netkaných materiálov pri rôznych teplotách

vzorka	pevnosť v ťahu (kg/cm)							
	za sucha				za mokra			
	pri teplote (v stupňoch Celzia):							
	170	180	190	200	170	180	190	200
53	-	8,01	8,32	7,38	0,63	3,35	4,14	5,26
54	-	9,9	-	-	-	3,01	-	5,13
55	7,06	8,14	-	8,61	0,76	3,47	-	5,67
56	-	7,40	-	7,56	-	0,92	-	3,91
57	7,88	8,75	-	7,42	0,72	2,57	-	5,20

Vzorky 53 až 57 podľa tohoto vynálezu, ktoré ako polyolovú zložku obsahujú hydroxylamín, vykazujú vyššie hodnoty pevnosti v ťahu.

Príklad 17

Použitie diamínu namiesto polyolovej zložky

Príprava vzorky 58. Zmes 101,1 g kyseliny polyakrylovej (celkom 45 % pevnej látky) s molekulovou hmotnosťou 10 000, kto-

rej karboxylové skupiny sú zneutralizované v množstve 1,9 % hydroxidom sodným (stabilná báza) a v ďalšom množstve 5,3 % hydroxidom amónnym (prchavá báza) na pH 3,5, 2,1 g urýchľovača monohydrátu fosfornanu sodného (3,3 % roztok), 7,4 g hexándiamínu a 189,4 g vody sa riadne premieša. Táto zmes sa aplikuje na za mokra vytvorený list zo skelných vlákien spôsobom podľa príkladu 3. Z tohoto listu sa vo vákuu odstráni nadbytočný spojivový prostriedok, potom sa zahrieva 3 minúty na teplotu 200 °C. Vzorka sa potom testuje podobne ako vyššie v príklade 3. Pevnosť v ťahu za sucha bola 8,8 kg/cm, pevnosť v ťahu za mokra bola 3,52 kg/cm.

Príklad 18

Použitie trietanolamínu ako polyolovej zložky pre polyakrylovú kyselinu zakončenú fosfornanovými skupinami

Príprava vzorky 59. Zmes 87,5 g kyseliny polyakrylovej zakončenej fosfornanovými skupinami pripravená podľa spôsobu prípravy vzorky 51 (obsah pevnej látky 53,1 %) s molekulovou hmotnosťou 3 500, ktorá má karboxylové skupiny zneutralizované v množstve 1,0 % hydroxidom sodným (stabilná báza), 14,2 g trietanolamínu a 198,3 g vody sa riadne premieša a aplikuje sa na za mokra vytvorený list zo sklenených vlákien spôsobom podľa príkladu 3 až na to, že dĺžka skleneného vlákna bola 1,91 cm. Tento list sa potom, čo sa vo vákuu odstráni nadbytočný spojivový prostriedok, zahrieva 3 minúty na 200 °C. Získaná vzorka sa testuje ako je vyššie uvedené v príklade 3. Pevnosť v ťahu za sucha bola 6,39 kg/cm a pevnosť v ťahu za mokra bola 4,41 kg/cm.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vytvrditeľný vodný prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsahuje
 - a) polykyselinu obsahujúcu aspoň dve karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli
 - b) polyol obsahujúci aspoň dve hydroxylové skupiny a po prípade
 - c) akcelerátor obsahujúci atóm fosforu,pri čom pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín, anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov hydroxylových skupín je od asi od 1 : 0,01 do asi 1 : 3 a karboxylové skupiny, anhydridové skupiny alebo ich soli sú zneutralizované z menej ako 35 % stálou bázou.
2. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako polykyselina používa polymérna polykyselina.
3. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako polykyselina používa adičný polymér, ktorý obsahuje aspoň jeden kopolymerizovaný monomér obsahujúci etylénicky nenasýtenú karboxylovú kyselinu.
4. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako polyol používa zlúčenina s molekulovou hmotnosťou menšou ako 1 000 a s aspoň dvoma hydroxylovými skupinami.
5. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako polyol používa hydroxylamín.

6. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa nároku 5, v y z n a -
č u j ú c i s a t ý m , že hydroxylamín sa vyberie zo skupiny
pozostávajúcej z diizopropanolamínu, 2-(2-aminoethylamino)-
etanolu, trietanolamínu, tris(hydroxymetyl)aminometánu a
dietanolamínu.
7. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa ktoréhokoľvek z
predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m , že pomer počtu ekvivalentov karboxylových skupín,
anhydridových skupín alebo ich solí k počtu ekvivalentov
hydroxylových skupín je od 1 : 0,2 do 1 : 1.
8. Vytvrditeľný vodný prostriedok podľa ktoréhokoľvek z
predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m , že sa ako polyol používa polyol obecného vzorca

$$(HO-CH(R^3)CH_2)_2N-C(O)-(CH_2)_m-C(O)-N(CH_2CH(R^3)OH)_2,$$
v ktorom R^3 v obidvoch prípadoch znamená atóm vodíka alebo v
obidvoch prípadoch znamená skupinu $-CH_3$.
9. Spôsob vytvrdzovania polykyselín, v y z n a č u j ú c i
s a t ý m , že zahrňuje
 - a) vytvorenie vytvrditeľného vodného prostriedku podľa
ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov a
 - b) zahrievanie uvedeného vytvrditeľného vodného prostriedku
na teplotu od 120 °C do 400 °C.
10. Spôsob vytvrdzovania netkaného materiálu odolného voči teplu
alebo vlákien tohoto materiálu odolných voči teplu,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že zahrňuje:
 - a) uvedenie netkaného materiálu alebo vlákien tohoto
materiálu do kontaktu s vytvrditeľným vodným prostriedkom
podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov a
 - b) zahrievanie vytvrditeľného vodného prostriedku na
teplotu od 120 °C do 400 °C.