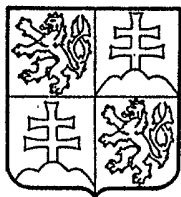


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 994

(21) PV 2809 - 89.F
(22) Prihlásené 10 05 89

(40) Zverejnené 14 03 90
(45) Vydané 24 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 03 C 25/02

(75) Autor vynálezu FLOROVIČ STANISLAV ing.,
FORRÓ JURAJ ing., TRNAVA

(54) Apretúra na úpravu sklenených vlákien

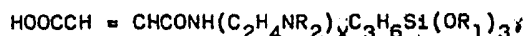
(57) Apretúra sa skladá z 0,4 až 5 % hmotnosti sušiny emulzie na báze polyesterových, epoxysterových, alkydových a/alebo epoxidových živíc, 0,05 až 0,8 % hmotnosti maleinsilanov, 0,01 až 1 % hmotnosti kationického mazadla a zbytku do 100 % hmotnosti vody. Upravené vlákna sú vhodné pre výstuž plastov.

Vynález sa týka apretúry na úpravu sklenených vlákien, pre výstuž plastov.

Sklenené vlákna používané ako výstuž polyesterových a epoxidových živíc sa najčastejšie používajú vo forme nekonečných pramencov, tzv. rovingov, a pramencových tkanín. K ich úprave našli široké uplatnenie apretúry na báze polyesterových, alkydových, epoxysterových a epoxidových živíc vo forme emulzií až koloidných roztokov (čs. aut. osv. č. 176 378, 220 282, 222 882, 242 337, NSR pat. č. 24 49 922, 25 57 073, USA pat. č. 3715 233 a 4 067 835). V prípade aplikácií sklenených vlákien do laminačných živíc s následným vytvrdnutím živice je potrebné, aby povrchový film vytvorený na sklenenom vlákne sa dobre zmáčal a rozpúšťal v laminačnej živici. Po tomto procese nastáva zmáčanie ailanizovaného povrchu vlákien v prípade, keď apretúra obsahuje organokremičité väzbové prostriedky. V prípade metakrylsilanov a vinylsilanov, ktoré sa najčastejšie používajú k úprave vlákien pre výstuž polyesterov, tieto vytvárajú nepolárny, zle zmáčateľný povrch laminačnou živicom.

Zistili sme, že tieto problémy sa v podstatnej miere odstránia pri použití apretúry podľa vynálezu na úpravu sklenených vlákien.

Vynález popisuje apretúru na úpravu sklenených vlákien pre výstuž plastov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že apretúra sa skladá z 0,4 až 5 % hmotnosti sušiny emulzie na báze polyesterových a/alebo epoxysterových a/alebo alkydových a/alebo epoxidových živíc, 0,05 až 0,8 % hmotnosti maleinsilanov obecného vzorca



kde predstavuje R_1 metyl alebo etyl, R_2 je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre $-\text{COCH} = \text{CHCOOH}$, x je 0 alebo 1, 0,01 až 1 % hmotnosti kationického mazadla a zbytku do 100 % hmotnosti vody. V prípade potreby, hlavne od technológie výroby, spracovania a použitia sklenených vlákien môže apretúra obsahovať 0,001 až 2,5 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, zmáčadiel, väzbových prostriedkov, antistatik a mazadiel ako kyseliny, neiónové tenzidy, metakrylsilany, chlorid lítny a polyetylén glykoly.

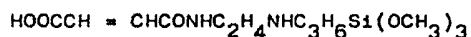
Apretúra podľa vynálezu je zvlášť vhodná k úprave sklenených vlákien používaných ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc, epoxidových živíc a polykondenzátov na báze formaldehydu. Vyznačuje sa vysokou skladovacou stabilitou, bez negatívneho vplyvu na jej kvalitu. Sklenené vlákna upravené apretúrou podľa vynálezu je možné hneď po ich výrobe sušiť v kontinuálnych sušiarňach pri teplotách 110 až 140 °C bez nebezpečia sfarbenia sklenených cielok. Prítomnosť maleinsilanov zlepšuje celý rad užitočných vlastností sklenených vlákien ako zvýšenie pevnosti v ťahu, zvýšenie polarítu povrchu vlákien a zníženie prašnosti pri textilnom spracovaní vlákien.

Maleinsilany podľa vynálezu je možné pridávať priamo do vody pri výrobe apretúry či už v koncentrovanej forme alebo vo forme roztokov. Okrem týchto možností je možné maleinsilany pripravovať pri výrobe apretúry reakciou príslušných aminosilanov ako 3-aminopropyltriethoxysilan, 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimethoxysilan a maleinanhydridom. Adíciu je možné uskutočňovať v rôznych organických riedidlách, rozpustných vo vode ako rôzne alkoholy a glykoly. V prípade okamžitého použitia k výrobe apretúry sme zistili, že adíciu je možné uskutočňovať aj vo vode. Ostatné suroviny sú známe a komerčne dostupné.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii.

Príklad 1

Do nádoby opatrenej miešadlom, teplomerom a vyhrievaním sa preložilo 60 g epoxidovej živice na báze dianu o priemernej molekulovej hmotnosti 375,90 g polyesterovej živice na báze dianolu a maleinanhydridu o číisle kyselosti 15 mg KOH/g (sušina 60 %), 70 g polyetylén glykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 1 500 a 15 g okta decylamínu oxyetylovaného 20 mólmí etylén oxidu. Násada sa zhomogenizovala pri teplote 90 °C po dobu 20 minút a emulgovala vodou za použitia mixera. V druhej nádobe sa pripravil maleinsilan vzorca



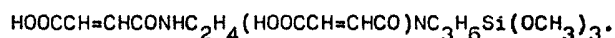
zmiešaním 14 g 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilanu s 6 g maleinanhydridu v 150 ml vody. Roztok maleinsilanu sa pridal do nádoby s 2 l vody okyselenej 20 g kyseliny octovej, emulzia zmesi polyesterovej a epoxidovej živice, 5 g tenzidu na báze blokového etylén oxid-propylén oxidového kopolyméru o priemernej molekulovej hmotnosti 3 000, 10 g dimetylsulfátom kvartenizovaného okta decylamínu oxyetylovaného 7 mólmí etylén oxidu. Pripravená apretúra sa doplnila vodou na objem 10 l a má pH = 3,7 a povrchové napätie 37,2 mNm⁻¹ pri 20 °C. Rozdeľovanie ani sedimentácia apretúry nebola pozorovaná ani po 2 dňoch stánia. Apretúra sa použila na úpravu skleneného vlákna z E-skla, ktorého praměň sa skladal z 400 elementárnych vlákien o priemernej hrúbke 13 μm. Upravené vlákna vo forme kóónov sa vysušili pri teplote 125 °C. Týmto spôsobom vyrobené sklenené pramene obsahovali 0,41 % povlaku a sú vhodné pre výstuž nenasýtených polyesterových aj epoxidových živíc vo forme pramencových tkanín a rovingových cievok.

Príklad 2

Apretúra sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že obsahuje len 10 g maleinsilanu a 10 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu. Pripravená apretúra má pH = 3,9 a povrchové napätie 36,8 mNm⁻¹ pri 20 °C. Pripravené sklenené pramene obsahovali 0,43 % povlaku a sú vhodné ako výstuž nenasýtených polyesterových živíc.

Príklad 3

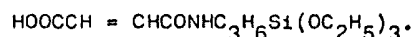
Do nádoby opatrenej miešadlom sa pridalo 2 l vody, 60 g kationického mazadla (sušina 25 %) na báze acetátu kyseliny stearovej, trietanolamínu a ftalanhydridu stabilizovaného oxyetylovaným nonylfenolom a 20 g maleinsilanu vzorca



V osobitnej nádobe sa rozpustí 20 g chloridu lítneho a pridá sa k silanu. Po tomto sa pridá 500 g polyesterovej emulzie (sušina 40 %) na báze maleinanhydridu, propylén glykolu, polyetylén glykolu, 2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propanu a doplní vodou na objem 10 l. Pripravená apretúra má pH = 4,7 a povrchové napätie 40,9 mNm⁻¹ pri 20 °C. Sklenené pramene upravené touto apretúrou sú vhodné k výrobe rovingov používaných k výrobe polyesterových sklolaminátov. Pri ich textilnom spracovaní sa výrazne znižuje prašnosť a zvyšuje pevnosť v ťahu sklenených vlákien.

Príklad 4

Apretúra sa pripraví postupom v príklade 3, s tým rozdielom, že ako väzbový prostriedok namiesto maleinsilanu obsahuje 5 g 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu a 15 g maleinsilanu vzorca



Prípravená apretúra má pH = 4,3, povrchové napätie $40,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C a je vhodná k úprave sklenených vlákien používaných pri výrobe transparentných laminátov.

Príklad 5

V nádobe opatrenej miešadlom sa v 2 l vody rozpustí 50 g kationického mazadla na báze kvartérnych derivátov imidazolínu a masných kyselín a 40 g maleinsilanu vzorca



Po tomto sa pridá 1000 g epoxysterovej emulzie (sušina 42 %) na báze epoxidovej živice o priemernej molekulovej hmotnosti 900, masných kyselín sojového oleja, polyetylén-glykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 600 a doplní vodou na objem 10 l. Prípravená apretúra má pH = 5,1, povrchové napätie $36,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C a je vhodná k úprave sklenených vlákien používaných vo forme sekaných vlákien. Nasekané pramene na dĺžku 6 mm majú sytnú hmotnosť $0,39 \text{ kg.m}^{-3}$.

Príklad 6

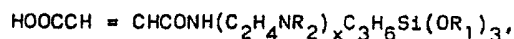
Apretúra sa pripraví postupom ako v príklade 5, s tým rozdielom, že namiesto epoxysterovej emulzie obsahuje alkydovú emulziu (sušina 47 %) na báze ftalanhydridu, pentaeritritu, masných kyselín ľanového oleja. Prípravená apretúra má pH = 5,9 a povrchové napätie $37,8 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C .

Príklad 7

Apretúra sa pripraví postupom ako v príklade 1, s tým rozdielom, že obsahuje 10 g uvedeného maleinsilanu a 10 g aduktu epoxidovej živice na báze dianu s 3-(2-aminoetyl)aminopropyltrimetoxysilanom. Apretúra má pH = 3,9, povrchové napätie $38,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pri 20°C a je vhodná na úpravu sklenených vlákien so zvýšenými nárokmi na textilné spracovanie. Použitie maleinsilanov podľa vynálezu umožňuje nielen výhodne regulovať vlastnosti vlákien ale aj znižovať náklady pri výrobe apretúr.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Apretúra na úpravu sklenených vlákien pre výstuž plastov, vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 0,4 až 5 % hmotnosti sušiny emulzie na báze polyesterových a/alebo epoxysterových a/alebo alkydových a/alebo epoxidových živíc, 0,05 až 0,8 % hmotnosti maleinsilanov obecného vzorca



kde predstavuje R_1 metyl alebo etyl, R_2 je atóm vodíka alebo zbytok o štruktúre $-\text{COCH} = \text{CHCOOH}$, x je 0 alebo 1, 0,01 až 1 % hmotnosti kationického mazadla a zbytku do 100 % hmotnosti vody.

2. Apretúra na úpravu sklenených vlákien podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,001 až 2,5 % hmotnosti aspoň jednej prísady zo skupiny regulátorov pH, zmáčadiel, väzbových prostriedkov, antistatik a mazadiel ako kyseliny, neionové tenzidy, meta-krylsilany, chlorid lítny a polyetylén-glykoly.