NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150726

[C] (45) PATENT MEDDELT
5. DES. 1984

(51) Int Cl.³ D 06 M 13/34, C 03 C 25/02

(21) Patentsøknad nr. 780182

(22) Inngitt 18.01.78

(24) Løpedag 18.01.78

(41) Alment tilgjengelig fra 20.07.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 27.08.84

(30) Prioritet begjært 19.01.77, Frankrike, nr 7701386

(54) Oppfinnelsens benevnelse Vandige preparater for belegning av glassfibre og anvendelse av disse preparater.

(71)(73) Søker/Patenthaver SAINT-GOBAIN INDUSTRIES,
62, Bd Victor-Hugo,
F-92209 Neuilly-sur-Seine,
Frankrike.

(72) Oppfinner JACQUES MOLINIER, La Motte Servolex,
JACQUES MAHLER, Chambery,
GILBERT BOCQUET, Charles les Eaux,
BERNHARD DE MASSEY, Chambery,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vandige preparater for belegning av glassfibre som spesielt skal anvendes til forsterkning av termoherdbare eller termoplastiske syntetiske harpikser. Oppfinnelsen angår også anvendelsen av disse preparater for belegning av glassfibre.

Glassfibrene fremstilles på kjent måte ved trekking av glasstråder av smeltet glass som strømmer ned i åpningen i en trådtrekker. Disse glasstrådene trekkes til tynne kontinuerlige tråder ved hjelp av en trekking som oppnås ved opprulling av trådene etter at de er samlet, i form av en tråd på en snelle som dreier med stor hastighet. Etterat de er samlet til en tråd, dekkes trådene med et belegg ved at de føres gjennom en beleggingsinnretning med kontinuerlig matning.

Belegget påføres med det formål å unngå gjensidig oppskrapning og brudd på individuelle tråder når trådene underkastes et visst antall bearbeidinger under fremstillingen eller anvendelsen. Spesielt hvis tråden skal underkastes visse tekstiloperasjoner såsom tvinning, snoing, renning, spoling eller veving før den skal tilføres de organiske harpikser som skal forsterkes, er det nødvendig at den dekkes med et belegg som har en god beskyttende og smørende virkning slik at den kan tåle slitasje når den med stor hastighet føres gjennom styringsinnretningene. Belegger skal også gi en tilstrekkelig sammenknytning mellom de enkelte tråder og likeledes gi en tråd med god integritet. Kravet til beskyttelse mot slitasje og integritet er avgjørende når tråden skal underkastes alle de tekstilbearbeidende operasjoner som er nevnt ovenfor.

Når trådene eller vevet stoff skal anvendes som armering for plastmaterialet må videre belegget gi en god forenlighet med det

materialet som skal forsterkes og forbedre bindingen mellom trådene og materialet på en slik måte at man får materialer som har gode mekaniske og dielektriske egenskaper.

Belegget er vanligvis en oppløsning eller en vandig dispersjon som i hovedtrekkene består av en eller flere klebemidler eller filmdannere som påvirker trådenes integritet, smøremiddel for beskyttelse av trådene mot slitasje og brodannende midler som øker bindingen mellom trådene og de organiske materialer som skal forsterkes.

Forskjellige tilsetningsstoffer slik som midler som stabiliserer emulsjoner, antistatiske midler, antisoppdannende midler eller mykningsmidler kan også tilsettes til slike belegningspreparater alt etter den endelige anvendelse av trådene.

De belagte tråder kan anvendes i form av oppkappede tråder og underkastes da oppkutting direkte etter fibrering eller etter at man har fremstilt fiberbunter (en samling av parallelle tråder uten vridning), disse oppkappede trådene tilføres deretter de syntetiske termoplastiske eller termoherdende harpikser. Trådene kan også anvendes i form av kontinuerlige tråder som kan være tvunnet eller ikke og anvendes for tekstilformål og likeledes for armering av de nevnte harpikser.

Foreliggende oppfinnelse vedrører spesielt belegg som gjør det mulig å fremstille tråder som kan motstå store belastninger som de utsettes for under bearbeiding eller endelig anvendelse såsom tvinning, spoling, renning, veving, spinning fletting, opprulling eller skjæring. Beleggene ifølge oppfinnelsen gir de foreliggende tråder ikke bare en god integritet og en god binding til de materialer som skal forsterkes, men de gjør det også mulig i vesentlig grad å redusere antallet trådbrudd og forbedre utbyttet under disse bearbeidingsoperasjoner.

Oppfinnelsen omfatter preparater som i tillegg til de grunn-

komponenter som vanligvis er tilstede i belegg for glassfibre, inneholder minst en forbindelse av gruppen organiske silaner med den nedenfor angitte formel og hvor et spesielt karakteristisk trekk er at man får en betraktelig økning i strekkstyrken i trådene uten at man påvirker de andre egenskaper, og spesielt oppførselen under tekstiloperasjoner.

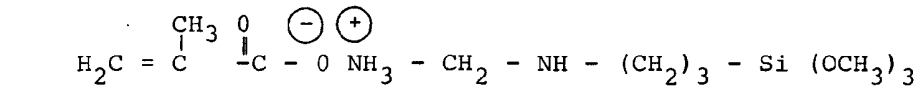
For å belegge glassfibre som i form av kontinuerlige tråder skal anvendes til å armere plastmaterialer, er det kjent å anvende vandige belegningspreparater som inneholder:

- klebemidler som polyvinylacetat, akrylharpiks, polyester, epoksyharpikser og polyuretaner;
- smøremidler;
- og minst en forbindelse av typen organo-silan.

Det siste stoffet virker som brodanningsmiddel eller forbindelse mellom glasset og de organiske harpikser og sørger for en god forenlighet mellom glassfibrene og harpiksene som til nå er anvendt i beleggforbindelser som γ-aminopropyltrietoksysilan, vinyltriacetoksysilan, N-β-amino-etyl-γ-amino-propyltrimetoksysilan, γ-metakrylaoksy-propyltrimetoksysilan, fenyltrimetoksysilan- γ-metakryloksy-propyltrimetoksysilan, fenyltrimetoksysilan, vinyltri-(β-metoksyetoksysilan), forbedrer praktisk talt ikke strekkstyrken i de belagte tråder og gir dem bare egenskaper for binding til materialene som skal forsterkes. Det er det samme med andre organiske silaner i tidligere kjente teknikker som anvendes mer sjeldent, slik som polyaminopropyl-trimetoksysilan eller β-(3,4-epoksy-cykloheksyl)-etyl-trimetoksysilan, eller para-aminofenyl-trihydroksysilan. Når på den annen side tråder som er belagt med kjente beleggspreparater og som først er vevet for deretter å anvendes i form av vevet stoff til forsterkning av plastmateriale, gjør de forskjellige anvendte organosilaner det ikke mulig å få tråder som har en integritet, en glideevne og en tilstrekkelig strekkstyrke til at vridningsoperasjoner, anvendelsen av veverbom og veving kan utføres effektivt uten brudd på tråden eller andre vanskeligheter. Dette reduserer

også i betraktelig grad utbyttet ved operasjonen og kvaliteten på stoffet.

For denne samme anvendelse har FR PS 2 259 127 også foreslått belegning med vandige beleggspreparater som inneholder en delvis kokt stivelse, en parafinvoks, et emulgerende middel, et kationiske smøremiddel og et organosilan med formel:



Med det forannevnte preparat synes det å være det eneste som kan gi tråder med tilfredsstillende resultater under tekstiloperasjoner. Det understrekes i virkeligheten at utbytning av dette organo-silan med et annet silan såsom γ-metakryloksypropyltrimetoksysilan fullstendig reduserer evnen hos tråden til å bli anvendt i tekstiloperasjoner. Tilsetning av dette organosilanpreparat i belegningsmidler gjør det ikke mulig å konstatere en forbedring i strekkstyrken hos trådene i motsetning til anvendelsen av de spesielle aktive organo-silaner som foreslås i foreliggende oppfinnelse.

Ifølge foreliggende oppfinnelse vil tilsetningen i belegningspreparater for glassfibre av ett eller flere spesifikke silaner som utgjøres av en gruppe som vil bli definert nedenfor, på forbausende måte forbedre strekkstyrken i den belagte tråd, d.v.s. verdiene for motstand mot brudd ved trekking, og denne forbedring vil vanligvis være fra 20 til 60% alt etter trådtypene og etter belegningspreparatene, uten at de andre egenskapene ved trådene reduseres.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse vandige preparater for belegning av glassfibre. Vandig preparat for belegning av glassfibre som skal anvendes for forsterkning av termoplastiske og/eller termoherdende harpikser, og som i vekt-% beregnet på den vandige blanding inneholder 0,5 - 15% av minst ett klebemiddel, 0 - 7% smøremiddel, 0 - 2% av et brodannende

middel mellom glass og organisk harpiks, og disse preparater karakteriseres ved at de videre inneholder 0,1 - 2 vekt-% av minst ett organo-silan fra en gruppe som består av organo-silaner med en organisk kjede av polyazamidtypen og av organo-silaner hvor den organiske kjede omfatter minst ett fenylradikal og minst to sekundære eller tertiære aminogrupper.

Foreliggende oppfinnelse angår også anvendelse av preparater som nevnt ovenfor for belegning av glassfibre.

Organosilaner med en organisk kjede av typen polyazamid har følgende formel:

$$H - [NH-(CH_2)_n-NH-R_1-CO]_x - [NH-(CH_2)_n - \underset{\underset{Si(R)_3}{|}}{\overset{R_2}{|}}{N}-R_3-CO]_y-(NH-(CH_2)_n-NH_2 \qquad (A)$$

hvor:

$0,5 \leqslant \frac{x}{y} \leqslant 15$; $\leqslant n \leqslant 6$ og fortrinnsvis n = 2 eller 3,

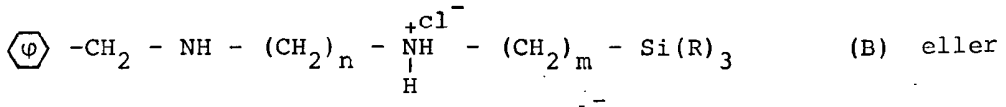
R er en metoksy, etoksy, propoksy, n-butoksy eller β-metoksy-etoksyrest,

R_1 og R_3 er divalente alkylenrester som inneholder 1 - 3 karbonatomer og

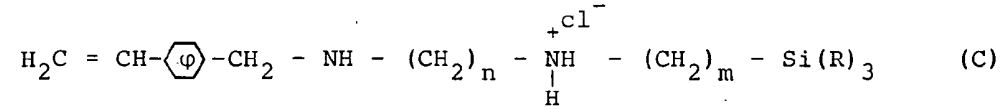
R_2 er en divalent alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk rest som eventuelt kan være substituert.

De forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av disse preparater, typen rester og verdiene av x og y som funksjon av den anvendte fremgangsmåte er spesielt beskrevet i US PS 3 746 738.

Organo-silaner hvor den organiske kjede omfatter minst en fenyl-rest og minst to sekundære eller tertiære aminogrupper og som har en spesiell viktig virkning med hensyn på strekkstyrken hos de belagte trådene har følgende formler:



(B) eller



(C)

hvor:

$2 \leq n \leq 6$ og fortrinnsvis $n = 2$ eller 3

$1 \leq m \leq 10$ og fortrinnsvis $1 \leq m \leq 4$

R er en metoksy, etoksy, propoksy, n-butoksy eller β-metoksy etoksyrest.

Den uventede økning i strekkstyrken i trådene ved tilsetning av minst ett av de foreslåtte organo-silaner oppnås uavhengig av grunnbestanddelene i belegget til tross for at disse er forskjellige alt etter den endelige anvendelse av trådene, enten dette dreier seg om direkte forsterkning av plastmaterialer eller mellomliggende tekstiloperasjoner som vevning. Dessuten får man ingen forringelse av egenskaper som integritet, trådens utseende, tilknytning til materialer som skal forsterkes, motstand mot slitasje, evnen til å underkastes operasjoner i den endelige anvendelse eller tekstilbearbeiding, som er egenskaper som selvsagt varierer etter de forskjellige belegningspreparater man anvender.

Det dreier seg om en betraktelig overraskende fordel som er spesielt interessant for ftråder som skal underkastes store belastninger med hensyn til gnisning og strekk, spesielt under tekstilbearbeiding. Det er i virkeligheten påvist at tråder som er belagt med preparatene ifølge oppfinnelsen kan underkastes slike operasjoner med en reduksjon av antall trådbrudd, av mengden revner eller av sammenfiltring av trådene når de føres gjennom styringsorganet. Reduksjonen av antall skader under tvinning, renning eller veving, gjør det mulig å arbeide med høyere hastigheter og dermed forbedre utbyttet i fremstillingen. Disse forbedringene gjør det likeledes mulig å tilveiebringe stoff som ser bedre ut og som har tråder eller trådforbindelser som under be-

arbeiding gir en bedre motstand mot trekking.

I tillegg til en betraktelig økning i strekkstyrken i trådene som tilveiebringes når man tilfører belegg med organo-silan som definert ifølge oppfinnelsen, er det viktig å understreke at disse videre har den egenskap at de er gode bindemidler mellom glass og organisk harpiks og sikrer god sammenbinding mellom materialer som skal forsterkes og trådene eller stoffet. To egenskaper, nemlig økning av strekkstyrken og en god binding mellom glass og organisk harpiks, er derfor forenet i nærvær av disse organo-silaner i motsetning til det som er tilfellet ved de vanlige kjente organo-silaner og som er anvendt til nå som bindemidler mellom glasset og harpiksene som skal forsterkes.

Siden man får sammenslått disse to virkninger ved hjelp av en organo-silan-forbindelse, kan belegg ifølge oppfinnelsen gi tråder som skal anvendes til forsterkning av organiske harpikser som i tillegg til de vanlige bindemidler inneholdende bare ett organo-silan av den definerte gruppe som erstatning for organo-silan som vanligvis anvendes som bindemiddel mellom glass og organisk harpiks. Det er selvsagt mulig også i disse belegg å anvende en blanding av kjente organo-silaner og organo-silaner som har den egenskap at det øker motstanden i trådene.

Blant beleggene ifølge oppfinnelsen er de følgende preparater foretrukket (uttrykt i vektdeler aktivt materiale pr. 100 vektdeler belegg):

1 til 10% av minst et bindemiddel slik som en akrylpolymer, et polyvinylacetat, en epoksyharpiks, en polyesterharpiks eller et polyuretan,

0,05-5% ikke ionisk smøremiddel,

0,1-2% av minst et organo-silan fra en gruppe som består av organo-silaner med en organisk kjede av polyazamid-typen og organosilaner hvor den organiske kjede har minst en fenylrest og minst to sekundære eller tertiære aminogrupper,

0-5%	kationisk smøremiddel
0-3%	av et annet bindemiddel slik som geletin,
0-2%	av et annet silan eller et brodannende middel mellom glass og harpiks
rest:	demineralisert vann.

Blant ikke-ioniske smøremidler som vanligvis anvendes i slike preparater kan man f. eks. nevne polyetylenemulsjoner, ikke-ioniske derivater av polyetylenglykol eller oksyetylenalkylfenoler. Som kationiske smøremidler anvender man vanligvis kondensater av fettsyrer såsom polyetoksylert aminoalkohol eller aminoderivater av fett.

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan organosilaner av den gruppe som definert foran videre tilføres til beleggspreparater for tråder som en form av kontinuerlig bunter eller tråder direkte fra trådtrekkeriet, f. eks. tilføres til polyesterharpiks, vinylester, epoksy eller fenolharpikser etter en opprullingsteknikk. I dette tilfellet er bindemidlet som inneholdes i beleggingspreparatet fortrinnsvis en polyesterharpiks eventuelt en epoksyharpiks eller blandinger av disse, alt etter den type organisk materiale som skal forsterkes. Også i dette tilfellet vil nærvær av de nevnte organo-silaner øke motstanden mot trekking i trådbuntene og redusere risikoen for brudd av trådene under opprullingsoperasjonen, og videre gjøre det mulig å tilveiebringe en binding mellom glass og harpiks som er minst like god som ved tidligere anvendte organo-silaner.

Av de samme grunner er det en fordel å tilføre minst ett av disse organo-silaner i beleggspreparatet for tråder som i form av bunter til slutt kan rulles opp med stor hatighet før de skal kappes opp. Man vil også under disse operasjoner få de fordeler som allerede er nevnt med hensyn til antall trådbrudd og i utbytte og disse fordeler skriver seg fra den økede strekkstyrke i trådene.

Tilsetning av organo-silaner ifølge foreliggende oppfinnelse i

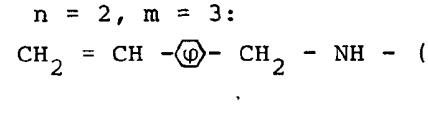
andeler ut over 2 vekt-% fører ikke til noen forbedring av strekkstyrken, og kan medføre enten en vesentlig reduksjon i stivheten i trådene eller en reduksjon i beskyttelsen av tråden, noe som frembringer ødelagte tråder under de endelige bearbeidingsoperasjoner.

Anvendelsen av disse organo-silaner for belegging av tråder som på forhånd er gitt et belegg av kjent type vil også gi tilsvarende fordeler.

I de følgende eksempler som viser fordelen ved oppfinnelsen er strekkstyrken i trådene uttrykt uavhengig av tverrsnitt i trådene. Hver verdi tilsvarer et gjennomsnitt av flere prøver.

Eksempel 1.

Man frembringer et belegg for tråder som skal forsterke organiske plastmaterialer i form av en vevnad. Sammensetningen av dette belegget uttrykt i vektdeler i aktivt materiale pr. 100 deler belegg er følgende:

	% aktivt materiale
bindemiddel: kopolymer av acylonitril-alkyl, alkylamid og akrylsyre i andeler på henholdsvis 45%, 50%, 5%	3,5
tilleggsbindemiddel: epoksyharpiks av bisfenol A og epiklorhydrin (epoksyindeks 1,60 Eq/kg), modifisert til 50% ved dietanolamin i etylenglykolmonometyleter	0,25
ikke ionisk bindemiddel fra polyetylenglykolmonolaurat 300, polyetylenglykoldioleat 600 og monoetylenglykoldioleat	1,5
organo-silan med den generelle formel (C) hvor R = metoksy n = 2, m = 3: 	0,25
demineralisert vann .....inntil	100

Den anvendte akrylkopolymer er en oppløsning med pH = 7,8 og ved en konsentrasjon på 41% har den en viskositet på 3900 cP ved 20°C, og viskositeten måles med et Brookfield viskosimeter med hastighet 20 og modul 4.

Man danner først en oppløsning på 5% av denne kopolymer som er delvis nøytralisert ved trietanolamin og heller denne over i vann ved 15-20°C og justerer pH til 5. Det ikke ioniske smøremiddel som på forhånd er fortynnet med 50% vann og gitt en pH på mellom 5 og 5,5 tilføres oppløsningen. Den andre delen av epoksyharpiksen i en oppløsning på 10% og med pH = 5 tilføres den forannevnte blanding.

I et annet beger utføres hydrolysen av silan ved tilsetning til vann som er bragt til pH = 4 ved hjelp av eddiksyre, idet konsentrasjonen av silan er mindre enn 3%. Etter hydrolysen justeres pH til 4,7. Hydrolysert silan tilsettes deretter blandingen av akrylpolymer, smøremiddel og epoksyharpiks og den endelige pH er $5 \pm 0,2$.

Dette belegget påføres ved en temperatur på 23°C under fibreringen av glass på kjent måte ved hjelp av påføreingsinnretninger med gummibelter. I dette eksempel dannes tråden ved å føre sammen tynne tråder på 9 µm som er belagt med det foran nevnte preparat. Mengden tørt belegg som er påført tråden bestemmes ved flammetap ved 625°C inntil konstant vekt: det dreier seg om 0,65% i forhold til vekten av tråden. Man underkaster tråden en første vridning på 40 omdreininger pr. meter og man måler strekkstyrken på kjent måte med den metode som er beskrevet i B.I.S.F.A. Trådene som er underkastet en vridning på 20 til 40 omdreininger/meter har en strekkstyrke på 206 kp/mm^2 noe som er betraktelig større enn de verdier man vanligvis får med kjente midler slik som de som anvendes i den etterfølgende prøve T.

Prøve T.

For å få et mål på økningen i strekkstyrke som oppnås ved å anvende de organosilaner som finnes i belegget i eksempel 1, fremstiller man i det etterfølgende under de samme betingelser et prøveapparat som inneholder de samme grunnbestanddeler som det forangående preparat, men hvor organo-silanet er erstattet av et av de vanlige mer brukte organo-silaner d.v.s. γ-amino-propyltrietoksysilan. Man innfører 0,25% av dette silan i preparatet og dette tilføres de tynne trådene på 9 µm. Den tilveiebragte tråd har et innhold av tørt belegg på 0,65% og har, etter at den er utsatt for en vridning på 20 til 40 omdreininger pr. meter, en strekkstyrke på 142 kp/mm^2.

Sammenligningen av verdiene for strekkstyrken i de belagte tråder som er belagt med prøvepreparatet T og tråder som er belagt med preparatet som inneholder silaner fra eksempel 1, viser en økning på 46%, noe som utgjør en vesentlig forbedring av egenskapene i dermed fremstilte vevede stoffer. Tekstiloperasjonene vil derved kunne utføres uten vanskelighet med trådene som er belagt med preparatet ifølge oppfinnelsen, mens man får forstyrrelser ved tilsetning av et vanlig organo-silan, slik som det som er anvendt i prøvepreparatet T. Egenskapene i stoffer som er fremstilt i disse to prøver er vist i tabell A og viser en forbedring i forhold til prøven.

Disse stoffene innarbeides direkte, d.v.s. uten forangående fjerning av belegg i epoksy eller polyesterharpikser ifølge kjente metoder. Man frembringer forsterkede plastmaterialer hvor de mekaniske egenskapene viser seg å være forbedret i eksemplet ifølge oppfinnelsen. Disse resultatene er vist i den samme tabell A for forsterkede laminater fremstilt med polyesterharpiks. Man legger ikke bare merke til effektiviteten hos organo-silanet som brodannende middel, men også forbindelsens overlegenhet når det dreier seg om å øke bindingen mellom glass og harpiks i forhold til det organo-silan som er brukt i prøven T.

Tabell A

Egenskaper / Belegg		Prøvepreparat T med et vanlig brodanningsmiddel: γ-amino-proytri-etoksysilan	Preparater fra eks. 1 med et organo-silan ifølge oppfinnelsen
Strekkstyrke i kp/mm^2		142	206
Strekkstyrke i kp for et stoffstykke HG 30 med renning og innslag (målt i renningens retning i prøvestykker på 50 mm)		275	350
Motstand mot brudd ved bøying i kp/mm av en poly esterforsterket stoffstykke HG 30 (målt iflg.metode B etter NF.T571 05)	Opprinnelig preparat	110	156
	etter 24 t i kokende vann	71	97

Eksempel 2.

Man erstatter det anvendte organo-silan i preparatet i eksempel 1 med 0,20% av et organo-silan som på forhånd er hydrolysert og som inneholder en kjede av typen polyazamid. Dette organo-silan som har benevnelsen Y 5987 har den generelle formel (A) hvor:

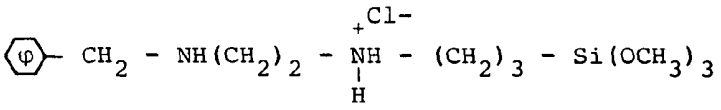
$\frac{x}{y}$ = 0,92; R= metoksyrest; n = 2
R_1= R_3 = en etylenrest
R_2= hydroksy-cykloheksylen hvor cykloheksylresten er bundet til nitrogenet og etylenet til siliciumatomet.

Hydrolysebetingelsene for dette silanet, fremstillingen av belegget og påføringen på trådene tilsvarer betingelsene fra eks. 1.

Man får tråder som har et innhold av tørt belegg på 0,60% og en strekkstyrke på 184 kp/mm^2, noe som tilsvarer en forbedring på 30% i forhold til prøve T. Resultatene med hensyn til trådenes egnethet i tekstilet er sammenlignbare med resultatene fra eksempel 1, og denne formel gjør det mulig også å få gode mekaniske egenskaper i laminater av epoksyharpiks.

Eksempel 3.

Man fremstiller et belegg under de samme betingelser og med de samme andeler bindemidler tilleggsbindemiddel og smøremiddel som i eksempel 1, men man anvender som silan en blanding som inneholder 0,1% av et silan med den generelle formel (B) hvor R = metoksy, n = 2, m = 3:



og 0,15% -metacryloksypropyl-trimetoksysilan.

De belagte tråder har et innhold av tørt belegg på 0,60% og utviser etter vridning en strekkstyrke på 189 kp/mm^2. Når man sammenligner disse resultatene med resultatene med prøvepreparatet T, kan man konstatere en bedring på 34% som et resultat av at man anvendte 0,1% av det første av de ovennevnte silaner. Blandingene av de to silaner gjør det videre mulig å få tråder eller vevet stoff som kan benyttes direkte sammen med epoksy eller polyesterharpiksen for i de to tilfeller å gi laminater med god mekanisk motstand.

Eksempel 4.

Et belegg for tråder som skal veves til forsterkning for syntetiske organiske plastmaterialer såsom epoksy-, fenol- eller polyesterharpikser, fremstilles fra følgende bestanddeler:

	% aktivt stoff
Bindemiddel: mykgjort polyvinylacetat	2,8
ikke mykgjort polyvinylacetat	0,3
tilleggsbindemiddel: gelatin	0,27

	% aktivt stoff:
Ikke ionisk smøremiddel av polyetylenglykol-monolaurant 300, polyetylenglykoldioleat 600 og monoetylenglykoldioleat	1,5
organosilan med formel (C) med R= metoksy, n = 2, m = 3	
$CH_2=CH-\langle\varphi\rangle-CH_2-NH-(CH_2)_2-\overset{+}{N}H_2\,Cl^- -(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	0,15
demineralisert vann	inntil 100

Man fremstiller først en oppløsning på 10% i vann av en blanding av de to polyvinylacetater og tilsetter denne under svak omrøring til vann ved 15-20°C. I et annet beger dispergeres gelatinet i vann ved 80°C slik at man får en pseudo-oppløsning på 10% og omrøringen fortsettes i 30 minutter inntil man får en klar væske. Etter avkjøling til 30°C ved tilsetning av kaldt vann justeres pH til 5.

Man utfører deretter hydrolyse på silanet som beskrevet foran ved å tilsette det til vann ved pH = 4 i en konsentrasjon på under 3%.

Man fremstiller deretter den endelige blanding ved å tilsette den dispergerte gelatin acetatene av polyvinyl i oppløsning, smøremidlene som er fortynnet til 10% og det hydrolyserte silan. Man tilsetter vann for å få det riktige volum og man justerer eventuelt om nødvendig pH til 4,7.

Det endelige preparat har et tørrstoffinnhold på 4,4%.

Man påfører dette belegget ved 23°C under fibreringsoperasjonen til tråder på 9 µm og 13 µm.

De tilveiebragte tråder har et innhold av tørt belegg på 0,80%. Måling av strekkstyrken for tvinnede tråder gir en verdi på 204 kp/mm^2.

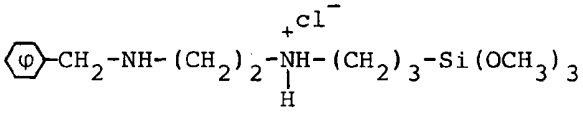
Prøve T'.

Tråder fremstilt under de samme betingelser, men hvor man har erstattet organo-silanet med en tilsvarende mengde γ-aminopropyltrietoksysilan, viser en strekkstyrke på 142 kp/mm^2.

Man får derfor en forbedring på 44% for strekkstyrken i forhold til tråder belagt med prøvepreparat T' som inneholder de organosilaner man tidligere har anvendt. Anvendeligheten for tekstiloperasjoner for de tilveiebragte tråder med et belegg som inneholder silan med den generelle formel (C) i eksempel 4 viser seg også å være meget forbedret. Stoff tilført direkte til epoksy-, fenol- eller polyesterharpikser gir laminater hvor bindingen mellom glass og harpiks er like gode som med prøvepreparatet T'.

Eksempel 5.

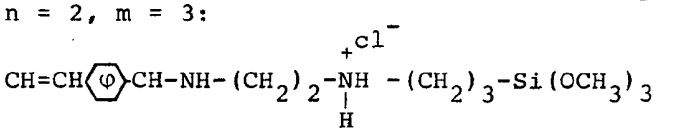
Man gjentar eksempel 4, men erstatter silanet med 0,20% av et organo-silan med formel (B) hvor R = metoksy, n = 2, m = 3:



Man får tråder som inneholder 0,80% tørt belegg og som etter å ha vært underkastet en første vridning på 20 eller 40 omdreininger pr. meter oppviser en strekkstyrke på 188 kp/mm^2. Denne verdi tilsvarer en økning på 33% i forhold til tråder som er belagt med prøvepreparatet T', som inneholder γ-amino-propyltrietoksysilan.

Eksempel 6.

Man fremstiller et belegningspreparat for tråder som er fremstilt av fibre på 14 µm og som skal anvendes ved forsterkning ved en trådopprullingsteknikk for organiske materialer. Dette belegg har følgende sammensetning:

	% aktivt materiale
Polyesterharpiks-bisfenol ("ATLAC 387").... n= 35.000 cP ved 25°C spesifikk vekt = 1,5	0,3
ikke modifisert epoksyharpiks ("ARALDITE CY 207")	0,9
polyvinylpyrrolidon n= 50-70 cP ved 20°C i oppløsning på 4%	0,9
overflateaktivt ikkeionisk middel av alkylfenolpolyoksyeter	0,1
epoksyharpiks av bisfenol A og epiklorhydrin (epoksyindeks på 1,60 Eq/kg) hvor 50% av oksyranringene har reagert med dietanolamin i nærvær av monometyleter og etylenglykol	0,25
organosilan med formel (C) med R= metoksy, n = 2, m = 3: 	0,25
demineralisert vann .....opptil	100%

Den ikke modifiserte epoksyharpiks smeltes først ved 80°C, oppvarmes deretter til 100°C. Man tilsetter polyesterharpiksen og en del av det overflateaktive middel (ca. 70°) og man opprettholder en heftig omrøring inntil fullstendig oppløsning av det overflateaktive middel. Man tilsetter deretter resten av det overflateaktive middel som på forhånd er oppløst i demineralisert vann ved 75°C.

Polyvinylpyrrolidon i oppløsning på 10% i vann tilsettes deretter langsomt til den forannevnte blanding hvoretter det hele homogeniseres i 15 minutter og avkjøles. Man fortsetter omrøringen og gjennomføring i en pumpe under trykk inntil temperaturen har stabilisert seg til 45°C.

Den tilveiebragte emulsjon har et tørrstoffinnhold på 50%. Man fortynner ved å tilsette to ganger vekten av demineralisert vann ved 15°C.

I et annet beger hydrolyserer man organo-silan ved å tilsette det til demineralisert vann ved 15°C som er bragt til en pH=4 ved hjelp av eddiksyre, slik at man får en oppløsning med en konsentrasjon på mindre enn 3%. Omrøringen opprettholdes etter at hydrolyseringen er avsluttet for å få en fullstendig klar oppløsning.

Det hydrolyserte organo-silan tilsettes deretter til emulsjonen av harpikser i det første begeret og pH justeres til 4 ved hjelp av melkesyre før etoksyharpiks modifisert med dietanolamin tilsettes. Etter tilførsel av denne harpiks bringes eventuelt pH til en verdi på 3,7 og resten av vannet tilsettes.

Ved en temperatur på 20°C har dette belegningspreparatet et tørrstoffinnhold på 2,70%, bestemt ved fordampning i en ovn på 105°C i 4 timer.

Belegget påføres ved en temperatur på 23°C til tråder på 14 µm. Man får av dette en tråd som har et innhold av tørt belegg på 0,40% og som viser en strekkstyrke på 204 kp/mm^2.

Prøve T".

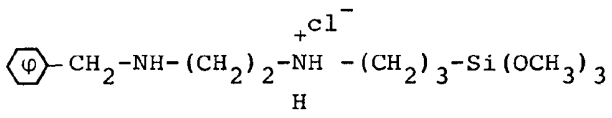
Man fremstiller etter den samme fremgangsmåten et prøvebelegg fra de samme bestanddeler og i de samme andeler som foran, men organo-silanet erstattes av 0,25% av et brodannende middel som vanligvis tilsettes til slike preparater, nemlig γ-metakryl-oksypropyltrimetoksysilan. Fibre på 14 µm som er belagt med dette prøvebelegg T" ved en temperatur på 23°C gir en tråd hvor innholdet av tørt belegg er 0,41%, mens strekkstyrken er 140 kp/mm^2.

De tilveiebragte resultater med trådene som er behandlet med preparatet med organo-silan ifølge eksempel 6 er bedre enn trådene som er påført prøvepreparatet T", og en sammenligning mellom verdiene for strekkstyrken viser en økning på 46%.

Tråder lagt ved siden av hverandre har videre et glatt utseende og tar seg bedre ut enn produkter som er belagt med det vanlige preparatet T" på grunn av fravær av beskadigede tråder, og trådens binding til termoherdende epoksy-, polyester- eller fenolharpikser er gode.

Eksempel 7.

Ved å erstatte organo-silan fra eksempel 6 med 0,25% av et organo-silan med formel (B) med R= metoksy, n= 2, m= 3:

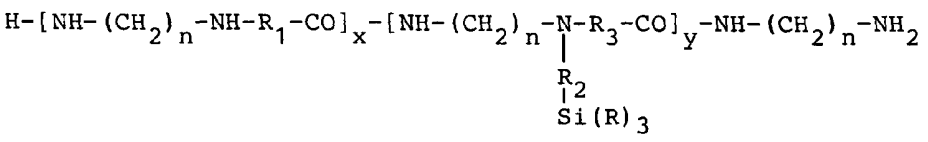


får man tilsvarende resulteter, men preparatet passer bedre for forsterkning av epoksyharpikser.

Patentkrav.

1. Vandig preparat for belegning av glassfibre som skal anvendes for forsterkning av termoplastiske og/eller termoherdende harpikser, og som i vekt-% beregnet på den vandige blanding inneholder 0,5 - 15% av minst ett klebemiddel, 0 - 7% smøremiddel, 0 - 2% av et brodannende middel mellom glass og organisk harpiks, karakterisert ved at det videre inneholder 0,1 - 2 vekt-% av minst ett organo-silan fra en gruppe som består av organo-silaner med en organisk kjede av polyazamidtypen og av organo-silaner hvor den organiske kjede omfatter minst ett fenylradikal og minst to sekundære eller tertiære aminogrupper.

2. Vandig preparat ifølge krav 1, karakterisert ved at organo-silanet har den generelle formel:



hvor $0,5 \leqslant \frac{x}{y} \leqslant 15$, $2 \leqslant n \leqslant 6$

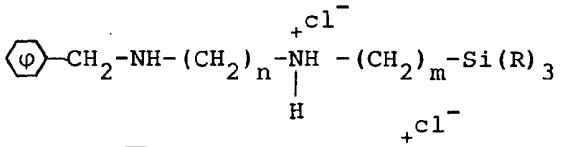
R er en metoksy, etoksy, propoksy, n-butoksy eller β-metoksyetoksyrest,

R_1 og R_3 er divalente alkylenradikaler som inneholder 1-3 karbonatomer,

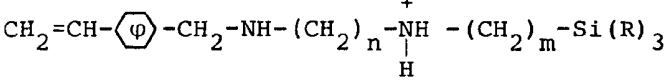
R_2 er en divalent alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk rest, som eventuelt kan være substituert.

3. Vandig preparat ifølge krav 1, karakterisert ved at en av aminogruppene i organo-silanet foreligger i form av hydroklorid.

4. Vandig preparat ifølge hvilket som helst av kravene 1 og 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder minst ett organo-silan med den generelle formel



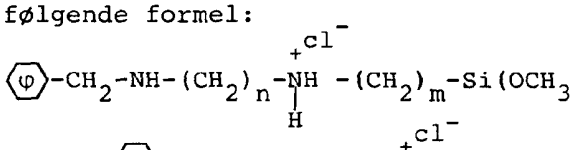
(B) eller



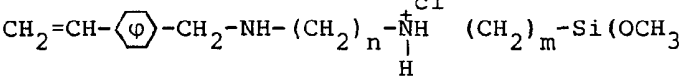
(C)

hvor: $2 \leqslant n \leqslant 6$; $1 \leqslant m \leqslant 10$, og hvor
R er en metoksy, etoksy, propoksy, n-butoksy eller β-metoksyetoksy-rest.

5. Vandig preparat ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder minst ett organo-silan med følgende formel:



(B) eller



(C)

hvor: n = 2 eller 3, $1 \leqslant m \leqslant 4$ og hvor fortrinnsvis n = 2 og m = 3.

6. Anvendelse av belegningspreparater ifølge krav 1 for belegning av glassfibre.