



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

87452

C (10) Patentti- ja rekisterihallitus
Patentti- ja rekisterihallitus 11 01 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 03C 25/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873771
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	31.08.87
(24) Alkuperä - Löpdatum	04.02.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.08.87
(44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.09.92
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/EP87/00054
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

07.02.86 DE 3603909 P

30.01.87 DE 3702815 P

(71) Hakija - Sökande

1. Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG, Postfach 1140, 8582 Bad Berneck/Frankenhammer, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Schmidt, Ulrich, Sterntalerring 116, 8580 Bayreuth, BRD, (DE)
2. Schnabel, Manfred, Weberstrasse 22, 8653 Mainleus, BRD, (DE)
3. Haack, Hans, Gottliebstrasse 6, 8582 Bad Berneck, BRD, (DE)
4. Füssmann, Klaus, Seidelsberg 2, 8656 Thurnau, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Ruska & Co Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lasikuitu, jolla on parannettu lämpötilan kestävyys ja menetelmä sen valmistamiseksi
Glasfiber med förbättrad värmebeständighet och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB B 1066257 (C 03C 25/06), US A 2582919 (117-54)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämän keksinnön kohteena on lasikuitu, jolla on parannettu lämpötilan kestävyys. Se valmistetaan siten, että hapoliukoisista aineosista 1-30 paino-%:sesti vapautetussa kuidussa on mahdollisesti värjäävän päällysteen ohella pysyvä, kosteuden- ja vesihöyrynpitävä, ohut, elastinen päällyste sekä jäämävesipitoisuus 5-10 paino-%, sopivimmin 5-7 paino-%.

Föremålet för denna uppfinning är en glasfiber med förbättrad temperaturbeständighet. Den framställs så, att den av syralösliga beståndsdelar 1-30 viktprocentiskt frigjorda fibern har förutom en eventuell färgande beklädnad en permanent, fukt- och vattentät, tunn, elastisk beklädnad samt en restvattenhalt av 5-10 viktprocent, lämpligast 5-7 viktprocent.

Lasikuitu, jolla on parannettu lämpötilan kestävyys ja menetelmä sen valmistamiseksi

On tunnettua käsitellä lasikuituja hapolla lämpötilan kestävyysparantamiseksi. Tästä on seurauksena painohäviö, koska lasista uutetaan sulamispisteen alentamiseksi li-

5 sättyjä aineosia.

Tästä happokäsittelystä kuitenkin on seurauksena huomattava lujuuden aleneminen. Kun esimerkiksi happokäsittelyllä uutetaan lasikuidusta 20 % alkupainosta, jäljellä on ainoastaan noin 10 % alkulujuudesta (se merkitsee esim. lujuuden alenemista 300 N:stä noin 30 N:ään). Kun tällöin myöskin lämpötilan kestävyys kohoaa arvoon noin 900°C, tällaisia kuituja vähäisen jäämälujouden johdosta ei voida enää jalostaa käyttökelpoisiksi tuotteiksi tai käyttää hyväksi käyttökelpoisina tuotteina.

10

15

Tämän vuoksi happamaan uuttamiseen liittyen temperointeja suoritetaan lasikuidun jalostamiseksi tai kromiyhdisteiden liittämiseksi tai lisätään jo happamassa uuttamisessa erittäin puhdasta vesilasia ja käsitellään sitten nuorruttamiseksi metallikompleksien orgaanisten kompleksien muodostamisen kanssa ja kuumennetaan sitten lämpötiloihin välillä 600°C ja 1000°C (julk. DE-AS 28 38 476). Tämä johtaa tosin käsiteltyjen lasikuitujen vähäiseen lujuuden menetykseen, mutta näin saavutettu lujuus ei vielä riitä myöskään monia

20

25

käyttötarkoituksia varten, esim. kuitujen jalostamiseksi nauhan kutomakoneessa. Sen vuoksi tunnettuja happokäsittelyjä voidaan käyttää ainoastaan valmistuotteille, esim. valmiille kankaille tai nauhoille, mutta ei lasikuiduille, jotka jälkeempäin täytyy jalostaa vielä tekstiilikoneissa.

Julkaisu DE-AS 1 026 925 esittää lasikuidussa olevien kaikkien happoon liukenevien osien käytännöllisesti täydellisen uuton, mikä vastaa pesuastetta noin 45 %. Samoin esittää julkaisu DE-AS 28 29 413, että uutetaan niin pitkälle, että lasikuidun SiO_2 -pitoisuus on välillä 90 % ja melkein 100 %, minkä jälkeen sitten lisätään metallisuoloja ja nämä muutetaan ensin hydroksideikseen ja sitten hehkuttamalla oksideiksi. Myöskään tällaisia lasikuituja ei voida enää kutoa, vaan ne puristetaan esim. matoiksi.

30

35

Lisäksi lasikuitujen happokäsittelyn vaikutuksesta muo-

dostuu myöskin tunnetuissa jälkijalostuksissa, jatkojalostuksessa suurentunut määrä lasipölyä, koska pienet lasikuitukappaleet rikkoutuvat ja menevät pölynä ilmaan, mikä on työlääketieteellisesti vaarallista.

5 Sen vuoksi muodostuu kerros, lasikuitujen kuumenkestävyyden kohottamiseksi, samanaikaisesti kuitenkin lujuuden alenemisen olennaisesti vähentämiseksi, niin että ne voidaan jalostaa edelleen tekstiilikoneissa ja lisäksi alentaa olennaisesti pölyämisvaaraa tai suurin piirtein poistaa se.

10 Tämä saavutetaan siten, että happoliukoisista aineosista 1-30 paino-%:sesti vapautetussa kuidussa on mahdollisen värjäävän päällysteen ohella pysyvä, kosteuden- ja vesihöyrynpitävä, ohut, elastinen päällyste sekä jäämävesipitoisuus 5-10 paino-%, sopivimmin 5-7 paino-%. Sopivimmin kuidut on vapautettu 2-20 paino-%:sesti, erityisesti 2-15 paino-%:sesti
15 happoliukoisista aineosista, jolloin sopivimmin käsitellään E-lasia ja erityisesti lasikuituja, joiden paksuus on korkeintaan 9 μm ja vielä paremmin 6 μm .

20 Tämä lasikuitu valmistetaan siten, että se kuumennetaan ilman lämpötilan hyppyjä hapossa, suoritetaan uuttaminen ja jäähdytetään verraten hitaasti, huuhdellaan uutettu lasikuitu ja sitten viedään paikalleen liimaliuos, joka muodostaa lasikuidun päälle jatkuvan vedenpitävän peitteen, joka suojaa tämän lasikuidun ennen täydellistä kuivausta. Yksityiskohdittain menetelmän näiden lasikuitujen valmistamiseksi
25 muodostaa se, että kuitu-happoseos kuumennetaan hitaasti ajanjaksona 1/2 - 3 tuntia lämpötiloihin alueelle 50°C:sta lähelle hapon kiehumapistettä, pidetään tässä lämpötilassa ja sen jälkeen jäähdytetään hitaasti ympäristön lämpötilaan, jolloin lämpötilan hypyt alueessa yli 50°C sekä kuumennettaessa että jäähdytettäessä vältetään ja että uuttoasteen
30 ainakin 1 paino-%:sta korkeintaan 30 paino-%:in alkuperäisestä kuitupainosta saavuttamiseksi käsittely suoritetaan mahdollisesti paineen alaisena ja näin uutettu lasikuitu
35 happoradikaalien pesun jälkeen, mahdollisesti emästen liäsyksen alaisena ja mahdollisesti tunnusvärissävyä aikaansaamisen jälkeen, varustetaan vesihöyrynpitäväksi kalvoksi kuivuvalla kerroksella.

Uuttamisasteen ollessa 6 μm :n ja 9 μm :n paksuisten kui-

tujen tapauksessa esim. 20 %, jolloin tavallisesti lasin jäämälujuus on 10 %, happokäsittelyn tällaisella laadulla ja tällaisen muovikalvon paikalleen viemisellä, joka estää uutetun lasin kuivumisen, voidaan saavuttaa tavallisen uutetun lasikuitumateriaalin 300-400 %:n lujuuden kasvu, siis noin 30 N:stä noin 120 N:ään 9 μm :n paksuisten kuitujen tapauksessa ja 6 μm :n paksuisten kuitujen tapauksessa jopa noin 50 % alkuperäisestä lujuudesta. Samanaikaisesti tapahtuu hyvä pölyn sitoutuminen eivätkä kuidut käytännöllisesti katsoen pölyä jalostettaessa tekstiilikoneissa.

Hapanta uuttamista varten käytetään hyväksi sopivimmin epäorgaanisia happoja, jotka eivät muodosta lasin aineosien kanssa mitään vaikealiukoisia suoloja, mutta myöskin riittävän vahvat orgaaniset hapot, kuten oksaalihappo, viinihappo ja trikloorietikkahappo ovat käyttökelpoisia. Parhaimpana pidetään typpihappoa.

Pesuasteen pitäisi olla ainakin 1 paino-% ja korkeintaan 30 paino-% lasikuitujen alkupainosta, sopivimmin 2-20 % ja erityisesti 2-15 %. Tavallisten E-lasia olevien lasikuitujen lämpötilan kestävyys on noin 600°C. Tässä lämpötilassa sitten lasikuitu kadottaa lujuutensa.

E-lasin tapauksessa pesuasteessa 2 % käyttölämpötila ko-
hoaa arvoon yli 700°C, 10-12 %:n pesuasteessa yli 750°C, noin 20 %:n pesuasteessa arvoon noin 900°C ja 30 %:n pesuasteessa arvoon yli 1000°C, mutta aina esiintyy alussa mainittuja vaikeita jalostusongelmia. Kuidun hartsautuminen pesun jälkeen estää nämä jalostusongelmat, koska aina mainittu kohotettu lujuus esiintyy samanaikaisen pölyn sitoutumisen tapauksessa.

Käytetyn lasikuidun paksuus on sopivimmin 9 μm tai vähemmän, erityisesti 6 μm .

Edullisimmin lasina on E-lasi. Koska C-lasi kemiallisesti on kestävämpää ja edellytyksillä, missä saavutetaan E-lasilla 20 %:n painon menetys, C-lasilla on ainoastaan 2-3 %:n painon menetys, jolloin on käytettävä tiukempia ehtoja. Nämä voidaan kuitenkin saada selville muutamilla esikokeilla.

E-lasin tapauksessa käsittely suoritetaan sopivimmin kulloinkin halutun uuttamisasteen mukaan seuraavasti:

Happoa käytetään tavallisesti väkevyydessä, joka vastaa

noin 10-200 g 52/53 %:n HNO₃ pro 1 osa uuttoliuosta. Uutettaessa yhdestä 10 prosenttiin tämän hapon väkevyys on noin 10-100 g/l ja halutuilla uuttamisasteilla 10-30 % hapon väkevyys on 100-200 g/l. Edullisesti heikosti uutettua kuitua varten, jonka uuttamisaste on noin 2 paino-%, käytetään määrää 12-15 g pro 1 52/53 %:sta typpihappoa. Kun lisätään 1-3 g/l haponkestävää kostutusainetta, voidaan samanaikaisesti pienentää hapon määrää 10-20 %.

Tavallinen käsittely tapahtuu arvosta noin 60°C aivan lähelle liuoksen kiehumapistettä, sopivimmin noin 80°C. Käsittelyn kesto aika on 1-2 h, lämpötilan ja hapon väkevyyden mukaan, sopivimmin kuitenkin noin 30 min lämmittämiseksi huoneen lämpötilasta lämpötilaan 80°C, sitten pidetään noin 30 min 80°C:ssa ja sen jälkeen jäähdytetään 15 minuutissa lämpötilaan noin 50°C. Sitten edelleen jäähdyttäminen voi tapahtua nopeammin, mahdollisesti kylmän veden johtamisella. Lämpötilan hyppy kuumennettaessa ja jäähdytettäessä alueella yli 50°C täytyy välttää, koska ne voivat vaikuttaa epäedullisesti lujuteen.

Huuhtelukylpyyn (vesi) lisätään neutralointiainetta, sopivimmin ammoniakkaa. pH-arvo on noin 10 minuutin käsittelyn jälkeen sopivimmin 8, jolloin kaikki happoradikaalit ovat sitoutuneet.

Kuten mainittu, käytettäessä vähemmän nopeasti uuttavia happoja ja C-lasin tapauksessa lämpötiloja voidaan edelleen kohottaa ja/tai aikoja pidentää halutun uuttamisasteen saavuttamiseksi.

Koska kuitenkin käyttöteknisistä syistä on yksinkertaisinta säilyttää ajan ja lämpötilan ohjelma aina muuttumattomana, vaikutetaan erilaisiin pesuasteisiin helpoimmin hapon väkevyyden vaihtelulla, kuten selitetään vielä lähemmin.

Huuhdeltu neutraloitu lasikuitu voidaan sitten haluttaessa värjätä, niille esimerkiksi tunnusvärin antamiseksi, jolloin soveltuvat erityisesti emäksiset väriaineet.

Sitten vielä kosteat lasikuidut varustetaan liimaliuoksella, sopivimmin vesidisersiona. Sitten tämä liimaliuos täytyy muodostaa lasikuitujen päälle kosteudenpitäväksi peitteeksi ja nimenomaan siten, että liimaliuoksen esim. verkkoutuessa, joka tapahtuu tavallisesti lämmön vaikutuksen

alaisena, lasikuidut eivät täydellisesti kuivu, vaan sisältävät jäämäkosteuden ainakin 5 % ja tämä jäämäkosteus säilyy määrältään myöskin myöhemmässä varastoinnissa ja käytössä.

5 Liimaliukseksi soveltuvat periaatteessa kaikki materiaalit, jotka muodostavat käytännöllisesti katsoen vedenpitävän ja vesihöyrynpitävän päällysteen lasikuidun päälle. Edullisimpia ovat kuumareaktiiviset, itseverkkoutuvat kopolymeerimuovijohdannaiset, erityisesti seoksena polysiloksaanien ja polyalkeenien kanssa, kuten niitä käytetään kaikkia
10 kuitulaatuja olevien kankaiden ja neulonnaisten korkeata-soista jalostusta varten. Tällaiset kopolymeerit tavallisesti lämpötiloissa, alkaen 130°C verkkoutuvat kuumareaktiivisesti. Mutta myöskin silikonielastomeerit, polyvinyylialkoholidispersiot ja muut elastiset lakkajärjestelmät, esim.
15 polyuretaani ovat käyttökelpoisia, kun ne täyttävät edellä mainitut edellytykset.

Edullisia ovat joka tapauksessa yhdisteet, jotka kovettuvat vesijärjestelmistä ja säilyttävät tietyn kestäkkyyden.

20 Eräs edullinen aine menetelmän toteuttamiseksi on tekstiilivärjäämössä tavallisen AZ-menetelmän käyttö happokäsittelyä varten. Tällöin lasikuitu sopivimmin kaupan olevien väripuolien muodossa asetetaan välittömästi HT-värjäyslaitteeseen, kuten on tavallista myöskin HT-värjäämössä ja happo kierrätetään (kuten muuten värjäyskylpy) sisältä ulospäin
25 tai vaihtoehtoisesti myöskin päinvastoin tai molemminpuolisesti puolien läpi. Lanka voidaan sen jälkeen jalostaa välittömästi värjäyspuolilta.

Käsitettä varten uuttomenetelmä tai AZ-menetelmä katso
30 Ullmannin Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 7, sivut 9-11.

HT-laitetta käytetään pienellä paineella, mikä merkitsee, että tämän värjäyslaitteen tavallisissa sovellutusmuodoissa oleva ohitus pysyy avoinna. Kun esim. C-lasin tapauksessa todettiin, että siten ei saavuteta mitään riittä-
35 vää uuttamista, siis ei mitään riittävää painohäviötä, voidaan toimia myöskin korkeassa paineessa, ohituksen ollessa suljettu.

Lasikuidun kuivaus, jonka täytyy tapahtua jo liimaliuk-

sen ollessa viety paikalleen, joka liimaliuos tällöin esim. verkkoutuu, voi tapahtua jokaisella tavallisella tavalla. Kuitenkin myöskin tässä HT-laitetta varten on edullinen tavallinen kuivausyksikkö, koska tällä tavalla molempien laiteyksiköiden kapasiteetti on tasapainotettu toisiinsa nähden ja kuivaus on suoritettavissa erittäin nopeasti.

Kuivauksessa on tärkeää ainoastaan, että kuitu ei kuivu, ennen kuin kosteudenpitävä päällyste on kovettunut ja siten lasikuitu on suojattu ennen täydellistä kuivumista, siis verkkoutuminen tai yleisesti vesihöyrynpitävän kerroksen muodostuminen lasikuidun pinnalle on päättynyttä ennen kuin lasikuitu (vesihöyrynpitävän kerroksen alla) on kuivattu alempaan kosteuteen kuin 5-7 %.

Kuten edellä on mainittu, uuttoasteeseen voidaan vaikuttaa yksinkertaisimmin vaihtelemalla hapon väkevyyttä. Eräs toinen mahdollisuus on värikylpysuhteen alentaminen. Samalla kun pesuasteilla 10-30 % värikylpysuhde 1:5 (painosuhte tuote : kylpy) on edullinen, pienempiä pesuasteita varten värikylpysuhde 1:4 on edullinen. Kun värikylpysuhdetta kohotetaan, samalla hapon väkevyydellä kohoaa lasikuitujen pesuaste kylvyssä.

Lisäämällä haponkestäviä verkkoutusaineita, kuten ei-ionisia verkkoutusaineita, esim. alkyylipolyglykoeettereitä (esimerkkinä mainittakoon Perenin GNS) voidaan pienentää hapon määrää samana pysyvällä pesuasteella 10-20 %, ilmeisesti koska puolat happokylvyn sisääntullessa tuulettuvat nopeammin ja paremmin ja happo kulkee paremmin kuituun ja pesty materiaali kuljetetaan paremmin pois.

Erittäin mielenkiintoinen on pesuaste suunnilleen 2 %, esim. 2-2,5 paino-%, koska tässä jo on todettavissa lämpötilan kestävyys kohoaminen arvoon yli 700°C, samalla kun pesun vaikutuksesta suunnilleen puoleen alkulujuudesta laskenut käsitlemättömän kuidun lujuusarvo vesihöyrynpitävän päällysteen paikalleen viemisen jälkeen kohoaa melkein 90 prosenttiin alkulujuudesta. Tällöin riittää värikylpysuhteella 1:4 määrä 12 g/l 52/53 %:sta typpihappoa ja 1 g/l haponkestävää verkkoutusainetta, kun taas ilman tätä verkkoutusainetta riittää hapon määrä 15 g/l pesun muuttumattomalla aika- ja lämpötilaohjelmalla, kuten edellä myöskin on

ilmoitettu pesuastetta 10-30 % varten.

5 Käsittelylämpötilan kohottaminen ja alentaminen edulliseen lämpötilaan noin 80°C nähden osoittaa myöskin pesuasteen kohoamisen ja vast. alenemisen, samoin kuin käsittelyn keston pidentämisen tai lyhentämisen, mutta näitä toimenpiteitä ei pidetä edullisina, koska käytännössä on yksinkertaisempaa toimia kerran asetetun lämpötila- ja aikaohjelman mukaan ja lämpötilan ja ajan muutoksen vaikutukset ovat vähemmän edullisia kuin hapon väkevyyden kohottaminen ja/tai
10 värikylpysuhteen muuttaminen. Koska toisaalta on hankalaa täyttää laite aina aivan täyteen, käytännössä samoja lasikuitutuotteita käytettäessä muutetaan myöskin mahdollisimman vähän värikylpysuhdetta, jolloin vähäisillä halutuilla muutoksilla vaihdellaan haponkestävän verkkoutusaineen lisäystä
15 ja erityisesti sekä sopivimmin hapon väkevyyttä.

Kun myöskään pesuasteilla 1-3 % lujuudet eivät laske niin jyrkästi kuin korkeilla pesuasteilla, kuitenkin lujuuden aleneminen ilman jälkikäsittelyä, viemällä paikalleen vesihöyrynpitävä päällyste ja ennen kaikkea pölyn muodostus
20 jalostuksessa esim. nauhankutomakoneessa on niin suuri, että myöskin tässä tämän vesihöyrynpitävän päällysteen paikalleen sijoitus olennaisesti hyvää teknistä jalostusta varten tekstiilikoneissa estää pölyn muodostuksen aiheuttaman terveydellisen vaaran.

25 Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Tavallista rakennetta (haponkestävä) oleva HT-värjäyslaite, jonka värikylpytilavuus oli 2000 l, täytettiin 2000
30 litralla noin 10 painoprosenttista typpihappoa (300 l 52/53 %:sta typpihappoa ja 1700 l vettä). Sitten pantiin sisään lasikuitupuolia (kuidun paksuus 9 μ m) kuten tavallisesti HT-värjäystä varten (värikylpysuhde oli 1:5).

Sitten panostettu värikylpy saatettiin 30 minuutin aikana lämpötilasta 25°C (alkulämpötila) lämpötilaan 80°C ja pidettiin sen jälkeen 30 minuuttia lämpötilassa 80°C. Sitten saatettiin lämpötila epäsuoralla jäähdytyksellä 15 minuutin aikana arvoon 50°C ja sen jälkeen jäähdytettiin edelleen johtamalla kylmää vettä. Tällöin ja myöskin seuraavissa
35

työvaiheissa ohitus oli aina avoinna. Kylmän veden tulo tapahtui huuhtelemalla ylijouksussa ja sen jälkeen laskettiin kylpy pois.

5 Sitten sisältö huuhdeltiin kerran kylmäksi ja kylpy laskettiin jälleen pois ja lopuksi huuhtelukylpyyn lisättiin ammoniakkia, koko sisällön saattamiseksi pH-arvoon 8 ja sitten huuhtelukylpy laskettiin pois.

10 Käsittelylle lasikuidulle tunnusvärissävyn antamiseksi sitten värjättiin kylmänä 10 minuutin ajan Astrazonblau BG:llä (30 g/värikylvyn sisältö) ja sen jälkeen puolat huuhdeltiin täyttämällä laite kerran vedellä ja laskettiin vesi pois.

15 Jälkikäsitteily tapahtui välittömästi samassa laitteessa puoliin dispersiolla, joka sisälsi 10 g/l kuumareaktiivista, itseverkkoutuva kopolymeerimuovijohdannaista (esim. kaupan olevaa valmistetta Pretavyl 9179 anioniaktiivisena, valkoi-

20 sena, helppojuoksuksena dispersiona, joka sisälsi 27 % pH-arvoltaan 4 olevaa aktiivista ainetta, joka on liukoinen kylmään veteen jokaisessa suhteessa sekoittaen. Se verkkoutuu alkaen lämpötiloista 130°C). Dispergaattoriksi värikylvyn oli lisätty 1 g/l Solpon BS (kaupan oleva Fa. Dr. Th. Böhmen pesuaine). Lasikuitupuolia käsiteltiin 30 minuuttia 25°C:ssa HT-värjäyslaitteessa liimaliuoksella. Sitten materiaalin kannin poistettiin jälkikäsitteilykylvystä ja kuivat-

25 tiin HT-laitteen jälkeen seuraavassa pikakuivauslaitteessa puristamalla 1 minuutti 130°C:ssa ja sitten kuivatettiin 45 minuuttia 130°C:ssa ja samanaikaisesti kondensoitiin. Kuten värjäyksessä myöskin kuivauksessa ilman kulku oli sisältä ulospäin.

30 Tämä käsitteily tuotti tulokseksi lasikuidun painohäviön noin 20 % ja liimaliuosmäärän noin 1 paino-% lasikuidusta.

35 Kuivatun lasikuidun lujuus oli 111 N sisään pannun lasikuidun alkulujuuteen 300 N nähden ja happokäsitellyn lasikuidun, joka kuivatettiin ennen liimaliuoksen paikalleen sijoitusta, jäämäljuus oli 28 N.

Esimerkki 2

Koe toistettiin pienemmässä HT-värjäyslaitteessa, käyttäen 97,5 l 52/53 %:sta typpihappoa tilavuudeltaan 635 lit-

ran (netto) HT-laitteessa. Värikylpysuhde oli jälleen 1:5. Käytettiin 128 kg EC-ohutta lasikuitua 9/720 tex x 3. Käsittelyhapon kierrätys tapahtui sisältä ulospäin ohituksen ollessa avoinna. Jälleen kuumennettiin 30 minuutin aikana huoneen lämpötilasta lämpötilaan 80°C. Paine, joka tällöin itse asettui, oli noin 2 baaria. Tuotetta pidettiin 30 min lämpötilassa 80°C, jäähdytettiin sitten 15 min aikana epäsuoralla jäähdytyksellä lämpötilaan 60°C ja sitten hitaalla kylmän veden johtamisella annosastian yli edelleen 15 min aikana lämpötilaan noin 30°C.

Ensimmäinen huuhtelukylpy sisälsi 4 g/l 25 %:sta ammoniakiliuosta. Huuhtelu tapahtui 10 min aikana kylmällä ammoniakivedellä. Sitten huuhdeltiin vielä kerran liuoksella, joka sisälsi 7 g Remacrylblau 3 G (identtinen Astrazonblau BG:n kanssa) tunnusvärissävyä aikaansaamiseksi ja 10 min kylmässä. Veden poistamiseksi lingottiin sitten 30 min, mikä antoi jäämäkosteuden noin 18 %.

Sitten tuotetta jälkikäsiteltiin jälleen 10 g/l:lla Pretavyl 9179 spez. ja 1 g/l:lla Solpon BS 30 min 25°C:ssa ja materiaalin kannin (lasikuitupuolat) poistettiin jälkikäsitteilykylvystä ja kuivattiin pikakuivauslaitteessa samoin kuin esimerkissä 1 sekä kondensoitiin päällyste.

Tämän tuotteen lujuus oli ennen käsittelyä myöskin noin 300 N, lingotussa kosteudessa vetolujuus oli vielä 113,7 N ja jälkikäsitteilyn sekä kuivauksen kondensaatioineen jälkeen lujuus oli 97,0 N.

Unikuivatun, ei liimaliuoksella jälkikäsitellyn tuotteen täydellisen kuivauksen jälkeen vetolujuus oli enää ainoastaan 28,75 N.

Vertauskoetta varten, jossa toimitettiin samoin kuin esimerkissä 2, kuitenkin ei kuumennettu verkkoutumislämpötilaan 130°C, vaan ainoastaan lämpötilaan 100°C kuivattaessa, jolloin lujuus kuivauksen jälkeen oli ainoastaan 28,75 N.

Sekä esimerkin 1 että esimerkin 2 mukaisissa tuotteissa lankaa jalostettaessa nauhankutomossa ei esiintynyt käytännöllisesti katsoen mitään pölyn muodostusta, kun taas vertauskokeen tuotteessa, johon ei ollut muodostunut mitään kosteudenpitävää, täysin verkkoutunutta liimaliuosta, esiintyi runsasta pölyämistä ja tuotteen vetolujuus 28 N oli niin

alhainen, että koe, lankaa nauhankutomossa käytettäessä, täytyi keskeyttää.

Esimerkki 3

5 Kontrolliksi toistettiin esimerkki 1 ja samalla tavalla kuin on ilmoitettu esimerkissä 1, syövytettiin hapolla, huuhdeltiin, neutraloitiin ja värjättiin.

Sitten värjätty tuote jaettiin kolmeen erään, jotka käsiteltiin edelleen seuraavasti:

10 Ensimmäinen erä

Puolat kuivattiin 100°C:ssa ja sitten puolat, joissa oli lasikuitusäikeitä, kuten on ilmoitettu esimerkissä 1, jälkikäsiteltiin kylvyssä, joka sisälsi 10 g/l Pretavyl 9179 spez. dispersiota ja 1 g/l Solpon BS dispergointiaineena, 30 min 25°C:ssa ja sen jälkeen kuivattiin HT-pikakuivauslaitteessa, kuten on ilmoitettu esimerkissä 1.

Loppulujuus oli 87 N.

Toinen erä

20 Puolat käsiteltiin linkoamiskosteuteen, siis ilman välikuivausta ennen liimausta, mutta muuten identtisesti erän 1 kanssa. Loppulujuus tässä oli 113 N.

Molemmissa tapauksissa liisteröimättömän kuidun lujuus varastoinnin ja kuivauksen jälkeen oli 30 N.

Kolmas erä

25 Tämä jälkikäsiteltiin, kuten esimerkissä 1 on ilmoitettu, poistettiin lingossa vettä ja sen jälkeen kuivattiin HT-pikakuivauslaitteessa, kuten esimerkissä 1 on ilmoitettu, jolloin kuitenkin käytettiin ainoastaan lämpötilaa 100°C (lämpötilan 130°C sijasta). Tässä tapauksessa ei tapahtunut mitään liimausaineen kondensaatiota. Loppulujuus oli ai-
30 noastaan 28 N, samoin kuin liisteröimättömän kuivatun kuidun tapauksessa.

35 Koe osoittaa, että on tärkeää aikaansaada kosteuden- ja vesihöyrynpitävä päällyste kuidun pinnalle ja saada jäämävesipitoisuus ainakin 5 %, erityisesti 5-7 % lasikuituun käsittelyn aikana.

Linkoamisen vaikutuksesta on olemassa vaara, että jälkikäsitelyaine (kosteudenpitävä liisteri) jakautuu epäsäännöllisesti kuidun pinnalle, mikä näissä kokeissa voisi olla

vastuussa huonohkosta tuloksesta.

Esimerkki 4

5 Esimerkki 1 toistettiin identtisesti, jolloin kuitenkin lasisäiepuolissa käytettiin langan paksuutta 6 μ . Tällöin pesuaste oli noin 20 %.

 Näiden säikeiden alkulujuus oli 450 N ja loppulujuus liisterin kondensaation jälkeen oli 241 N, mikä osoittaa, että toteutettaessa menetelmää ohuille kuiduille voidaan
10 saavuttaa lujuuden parempi säilyvyys. Sen vuoksi paksuudeltaan 6 μ olevien lasikuitujen käyttöä pidetään edullisena, joka tapauksessa korkeiden pesuasteiden tapauksessa.

Esimerkki 5

15 Tämä esimerkki suoritettiin samoin kuin esimerkissä 1 käytetyssä 2000 litran vetoisessa HT-laitteessa lasikuidulla EC-9/720 tex x 2 alkumateriaalina värikyल्पysuhteen ollessa 1:5, ja 52/53 %:sen hapon väkevyyden ollessa 12 g HNO₃ pro 1 kylpy ja 1 g pro ei-iogeenista alkyylipolyglykoeetteriä Perenin GNS samoilla aika- ja lämpötilaedlytyksillä kuin on
20 esitetty esimerkissä 1. Tällöin uuttoaste oli 2,1 %. Lähtöaineksen vetolujuus oli 294 N, joka laski happaman uuttamisen vaikutuksesta puoleen. Keksinnön mukaisen jälkikäsitteilyn jälkeen dispersiolla, joka sisälsi 10 g/l Pretavyl 9179
25 spez. ja 1 g/l Solpon BS dispergointiaineena, samoin kuin esimerkissä 1 ja liimaliuoksen samanaikainen verkkoutuminen antoi loppulujuuden 263 N, mikä salli moitteettoman ja pölyttömän jatkokäsittelyn nauhankutomakoneessa.

Esimerkki 6

30 Esimerkki 5 toistettiin muuten identtisesti, mutta hapon väkevyydellä 26 g/l 12 g/l sijasta, mikä antoi pesuasteen 5,2 %. Alkulujuus 294 N laski uuttamisen vaikutuksesta arvoon 50 N ja kohosi jälkikäsitteilyn vaikutuksesta arvoon
35 90 N.

 Hienon pölyn muodostuminen koestusprosessissa kohottaa käsittelemättömässä tilassa pesuastetta. Jälkikäsitellyssä materiaaalissa käytännöllisesti katsoen ei ole todettavissa mitään hienon pölyn muodostusta jatkokäsittelyssä.

Toistettaessa esimerkit 4 ja 5 ilman Pereninin lisäystä ensimmäisessä tapauksessa tarvittava hapon väkevyys oli 15 g/l ja toisessa tapauksessa 31 g/l 2 %:n tai 5 %:n pesuas-
teen muuten samoilla edellytyksillä saavuttamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Lasikuitu, jolla on parannettu lämpötilan kestävyys, **tunnettu** siitä, että happoliukoisista aineosista 1-30 paino-%:sesti vapautetussa kuidussa, mahdollisen värjäävän päällysteen ohella, on pysyvä, kosteuden- ja vesihöyrynpitävä, ohut, elastinen päällyste sekä jäämä vesipitoisuus 5-10 paino-%, sopivimmin 5-7 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lasikuitu, **tunnettu** siitä, että se on vapautettu 2-20 paino-%:sesti, erityisesti 2-15 paino-%:sesti happoliukoisista aineosista.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen lasikuidun valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että kuitu-happoseos kuumennetaan hitaasti ajanjaksona 1/2 - 3 tuntia lämpötiloihin alueelle 50 °C:sta lähelle hapon kiehumapistettä, pidetään tässä lämpötilassa ja sen jälkeen jäähdytetään hitaasti ympäristön lämpötilaan, jolloin lämpötilan hyppy alueessa yli 50 °C sekä kuumennettaessa että jäähdytettäessä vältetään, ja että uuttoasteen ainakin 1 paino-%:sta korkeintaan 30 paino-%:in alkuperäisestä kuitupainosta saavuttamiseksi käsitte- ly suoritetaan mahdollisesti paineen alaisena, ja että näin uutettu lasikuitu happoradikaalien pesun jälkeen varustetaan vesihöyrynpitäväksi kalvoksi kuivuvalla kerroksella, mahdollisesti emästen lisäyksen alaisena ja mahdollisen tunnusvärisävyän aikaansaamisen jälkeen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että säädetään uuttoaaste arvoon 2-20, erityisesti 2-15 paino-%.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesihöyrynpitävää pintakalvoa varten käytetään lämmössä verkkoutuvia muovijohdannaisia.

6. Patenttivaatimuksen 3, 4 tai 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happokäsittely, pesu ja kuivaus suoritetaan HT-värjäyslaitteessa uutto-värjäysmenetelmää varten tavallisten olosuhteiden alaisena.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesihöyrynpitävän päällysteen paikalleen sijoitus lasikuidun päälle suoritetaan HT-värjäyslaitteessa vesidis- persiona ja näin käsitelty kuitu otetaan pois laitteesta ja mahdollisen vedenpoiston jälkeen siirretään HT-kuivauslait-

teeseen ja siinä jälkikäsitteilyaine kondensoidaan riittävän korkeassa lämpötilassa, erityisesti ainakin 130 °C:ssa.

5 8. Patenttivaatimusten 3-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään hapon määrää, vastaten 10-200 g 52/53 %:sta HNO_3 pro litra kylpy, erityisesti 10-100 g pro litra.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 3-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happokylpyyn lisätään 1-3 g/l hapon kestävää verkkoutusainetta.

10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että samanaikaisesti sijoitettua happomäärää pienennetään 10-20 %.

Patentkrav:

1. Glasfiber, vilken uppvisar förbättrad värmebeständighet, k ä n n e t e c k n a d av att i den till 1-30 vikt-% ur syralösliga beståndsdelar frigjorda fibern, förutom en
5 eventuell färgande beläggning, uppvisar en bestående, fukt- och vattenångsbeständig, tunn, elastisk beläggning samt vattenhalten i resten 5- 10 vikt-%, lämpligen 5-7 vikt-%.

2. Glasfiber i enlighet med patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den frigjorts till 2-20 vikt-%, speciellt till 2-15 vikt-% ur syralösliga beståndsdelar.
10

3. Förfarande för tillverkning av en glasfiber i enlighet med patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att en fiber-syralösning uppvärms långsamt under en tidsperiod av 1/2 - 3 timmar till en temperatur inom området från 50°C
15 till närheten av syrans kokpunkt, hålles i denna temperatur och avkyles därefter långsamt till omgivande temperatur, varvid temperaturhoppen inom området över 50°C såväl vid uppvärmningen som vid avkylningen undvikas, och att för att åstadkomma en extraheringsgrad från åtminstone 1 vikt-% till
20 högst 30 vikt-% av den ursprungliga fibervikten utföres behandlingen eventuellt under tryck, och att den på detta sätt extraherade glasfibern efter tvätt av syraradikalerna utrustas med ett skikt som torkas upp till en vattenångsbeständig membran, eventuellt under tillsättning av baser och
25 efter åstadkommandet av en eventuell igenkänningsfärgnyans.

4. Förfarande i enlighet med patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att extraheringsgraden ställs in på värdet 2-20, speciellt 2-15 vikt-%.

5. Förfarande i enlighet med patentkrav 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t av att för den vattenångsbeständiga ytmembranen används i värme förnätande plastderivat.
30

6. Förfarande i enlighet med patentkrav 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t av att syrabehandlingen, tvätten och torkningen utföres i en HT-färgsättningsapparat under omständigheter som är allmänna för extraheringsfärgsättningsförfarandet.
35

7. Förfarande i enlighet med patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att på plats placeringen av den vattenångsbeständiga beläggningen ovanpå glasfibern utföres i HT-

färgsättningsapparaten som en vattendispersion och den på detta sätt behandlade fibern tages bort från apparaten och efter en eventuell avvattning flyttas till en HT-torkningsapparat och i denna kondenseras efterbehandlingsmaterialet i en tillräckligt hög temperatur, speciellt i åtminstone 130°C.

8. Förfarande i enlighet med något av patentkraven 3-7, k ä n n e t e c k n a t av att en syramängd används som motsvarar 10-200 g 52/53 %-ig HNO_3 per badliter, speciellt 10-100 g per liter.

9. Förfarande i enlighet med något av patentkraven 3-8, k ä n n e t e c k n a t av att till syrabadet tillsättes 1-3 g/l syrabeständigt förnättningsämne.

10. Förfarande i enlighet med patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a t av att den samtidigt placerade syramängden minskas med 10-20 %.