



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132542

(51) Int. Cl.² C 08 L 63/00, B 29 D 23/12

(21) Patensøknad nr. 766/70
(22) Inngitt 04.03.70
(23) Løpedag 04.03.70

(41) Alment tilgjengelig fra 08.09.70,
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.08.75
(30) Prioritet begjært 07.03.69, Frankrike, nr. 6906540

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av en epoksyharpiksblanding ved fremstilling av viklede rør.

(71)(73) Søker/Patenthaver MANUFACTURE DE MACHINES DU HAUT-RHIN S.A.,
10, rue de Soultz,
F-68 Mulhouse-Bourtwiller,
Frankrike.

(72) Oppfinner WESCH, Ludwig,
D-69 Heidelberg,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Per Onsager, Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3562081 (161-93), 3240736 (260-29.2)

Den foreliggende oppfinnelse angår impregnering av glassfiberforgarn over valser ved fremstilling av glassfiberforsterkede epoksyharpiksrør i trådvikleprosess med viklehastigheter av 50-120 m/min, idet impregneringen utføres ved hjelp av en harpiksblanding.

Seriefabrikasjon av rør av glassfiberarmert epoksyharpiks lar seg bare utføre dersom alle komponenter som benyttes for fremstillingen, har en slik form at man oppnår høye viklehastigheter for viklefilamentene. Tidligere hadde man ikke oppmerksomheten henvendt på de interne sammenhenger ved fabrikasjonen i store serier, men valgte de for fremstillingen nødvendige bestanddeler bare på grunnlag av effektiviteten av harpiksen eller av herdningen, og man tok ikke hensyn til viskositeten av harpiksene eller herderne. I henhold til den foreliggende oppfinnelse har man derimot funnet at en høy produksjonshastighet bare oppnås når man ved særskilte forholdsregler sikrer en høy grad av fuktning av glassfibrene og en påskyndet impregnering av de benyttede fibre.

I teknisk avansert produksjon bør viklehastighetene være over 50 m/min og utgjøre høyst 120 m/min. Disse høye hastigheter gjør det ikke mulig å impregnere den fiberbunn som benyttes for oppviklingen av filamentene, direkte i et bad, da der ved denne hastighet kommer inn en meget stor luftmengde i harpiksblandingen. Av denne grunn må impregneringen gjennomføres indirekte via valser. Men da kommer fiberbunten bare i ytterst kort tid i kontakt med harpiksblandingen, og det blir derfor ikke mulig å benytte normale harpikser. Således har man hittil anvendt epoksyharpikser med en viskositet av 1.000 - 10.000 cP og ofte blandet sammen to forskjellige harpikser, og dessuten anvendte man herdere i fast form, så man måtte først varme opp disse eller løse dem opp på annen måte i harpiksen. Ved å varme opp

132542

meget viskøse blandinger ville man riktignok få en minskning av viskositeten, men der ville allikevel være fare for rask herdning under fabrikasjonen.

Fra US-PS 3 240 736 er der kjent fremstilling og sammensetning av plastiske, vandige bindemidler under anvendelse av sement, altså av sementmørtler for bygningsformål, hvor der foruten sement, vann og andre tilslagsstoffer leilighetsvis også benyttes epoksyharpiks. Ved den foreliggende oppfinnelse dreier det seg imidlertid om fremstilling av glassfiberforsterkede rør av epoksyharpiks, og hvor denne harpiks utgjør grunnmaterialet og ikke noen tilsetning til et bindemiddel. Det amerikanske patentskrift gir heller ikke noen anvisning på at tynningsmidlene skal ha en viskositet av passende verdi, og at også herdernes viskositet skal bringes i et sammenlignbart forhold til viskositeten av harpiks-grunnblandingen.

Etter et intenst forskningsarbeid og langvarige forsøk er det lyktes å finne frem til og fremstille en epoksyharpiks hvis viskositet normalt utgjør 1.000 - 10.000 cP, og hvis viskositet gjør det mulig å gjennomimpregnere glassfiberstrengene som skal vikles, i tilstrekkelig grad ved en viklehastighet av 50 - 120 m/min, og det på en slik måte at denne lav-viskøse harpiks ennå har tilstrekkelig vedheftningsevne til at den til tross for den høye viklehastighet ikke delvis blir slynget bort igjen. Dette er imidlertid bare mulig hvis komponentene epoksyharpiks-fortynner og herder er slik avstemt etter hverandre at utherdningen av harpiksblandingen allerede begynner etter gjennomimpregneringen av de enkelte glassfiberstrenger, men harpiksen stadig beholder evnen til å polymerisere selv under pålegningen av de harpiksimpregnerte glassfiberstrenger på vikle-maskinens dor, mens den fullstendige utherdning av harpiksblandingen først skjer etter avsluttet vikleprosess. Da fremstillingstiden for rørene blir å bestemme etter deres lengde og diameter, blir harpiksblandingens komponenter å avpasse etter hverandre særskilt for ethvert spesielt tilfelle, og det i henhold til den lære som den foreliggende oppfinnelse bringer, hvorefter der må tilføyes harpiksblandingen bestemte fenoler for å påskynde herdeprosessen og bestemte silaner for å unngå avslitning av harpiksskiktet fra glassfiberstrengenes enkeltfilamenter under gjennomgangen gjennom øyne og kammer.

Det tekniske fremskritt ved høye viklehastigheter oppnås nå ifølge oppfinnelsen ved at man anvender en harpiksblanding av:

132542

(I) en epoksyharpiks som har en epoksydekvivalent av 120-180 og utelukkende ved tilsetning av reaktive tynningsmidler med en viskositet av 3,5 - 200 cP, et kokepunkt av 120-300°C og en epoksydekvivalent av 70-180 er innstilt på en viskositet av 400-900 cP, (II) et alifatisk eller aromatisk aminherdemiddel eller anhydridherdemiddel med en viskositet av 10-500 cP, (III) eventuelt dimetyl-amino-metyl-fenol og/eller 2,4,6-tri-(dimetyl-amino-metyl)-fenol som herdingsakselerator og (IV) en silan-klebeformidler, til impregnering av glassfiber-forgarn over valser ved fremstilling av glassfiber-forsterkede epoksyharpiksrør i trådvikleprosess med viklehastigheter av 50-120 m/min. Den ytterst lave viskositet av de reaktive tynningsmidler gjør det dessuten mulig under hensyntagen til deres kokepunkt å meddele sluttproduktet en hvilken som helst ønsket egenskap når det gjelder herdeprosessen. Vil man ta sikte på serieproduksjon i stor målestokk av rør som er lite utsatt for utmatting, er det nok med en lavere herdetemperatur. Isåfall benytter man reaktive tynningsmidler med lavt kokepunkt, f.eks. "tynningsmiddel B" som definert nedenfor.

"Tynningsmiddel B" er en forbindelse som inneholder 100% epoksygrupper og har lav viskositet og lavt kokepunkt

epoksydekvivalent	: 154 - 172
epoksydverdi	: 0,58 - 0,65
viskositet	: 3,5 cP
kokepunkt	: 160 - 165°C
spesifikk vekt	: 0,91

I tilfelle av produkter som er utsatt for store mekaniske påkjenninger og også bør ha en høy Martens-temperatur på 110°C og derover, er "tynningsmidlene "BD" og "P" særlig egnet.

"Tynningsmiddel BD" er en 100%'s epoksygruppeholdig forbindelse med lav viskositet og høyere kokepunkt

epoksydekvivalent	: 143 - 154
epoksydverdi	: 0,65 - 0,70
viskositet	: 100 - 200 cP
kokepunkt	: 300°C
spesifikk vekt	: 1,15

"Tynningsmiddel P" er en 100%'s epoksygruppeholdig forbindelse med lav viskositet og høyere kokepunkt (i forhold til "tynningsmiddel B")

kokepunkt	: 235 - 245°C
ellers som "B"	

Ved utelukkende å basere seg på valget av det fortynningsmiddel som tilsettes epoksyharpiksen fra først av, oppnår man imidlertid ikke den virkelig god impregneringsevne hos fiberbunten som

132542

benyttes ved behandlingsprosessen for viklefilamentene. Man har funnet det nødvendig også å meddele herderne en viskositet som kan sammenlignes med den hos utgangs-harpiksblandingen. Som herder for produksjon i store serier har man oppnådd gode resultater med alifatisk eller aromatiske amin-herdere, men da der er fare for at disse kan være skadelige, kan de bare brukes med forsiktighet. Av den grunn bør der foretrekkes herdere av anhydrid-typen. Alle herdere må for å kunne anvendes ha en viskositet av 10-500 cP og ikke overskride denne hvis man vil at bruken skal kunne skje raskt og impregneringen bli tilfredsstillende. For påskyndet herdning ved seriemessig produksjon har man oppnådd særlig gode resultater med to produkter, som kan tilsettes harpiksen hver for seg eller i vilkårlige blandinger, som henholdsvis reaktivt fortynningsmiddel og herder. Det dreier seg her om dimetyl-aminoetyl-fenol og 2,4,6-tri-(dimetyl-amino-metyl)-fenol. Prosentmengden kan variere alt etter herdningshastigheten og bør ligge mellom 0,1 og 5 vektprosent av harpiks pluss herder. Den mest anvendte prosentmengde er ca. 1%. Når man benytter en blanding av de to fenoler, bør denne fortrinnsvis ha blandingsforhold 50:50.

Når filamentenes hastighet er høy og kan gå opp i 120 m/min, viser det seg dessuten at overflaten av de enkelte fiberbunter blir angrepet ved gjennomgangen gjennom øyne og kammer. Finish-laget blir derfor ødelagt, og for å få god mekanisk kvalitet av sluttproduktet og for å nydanne finishen kan man benytte silaner i harpiks-herder-blandingen. Blant silanene vil mange varianter kunne tillempes for den påtenkte anvendelse. I det foreliggende tilfelle innfører man i blandingen særlig silaner som (3,4-epoksycykloheksyl)-etyl-trimetoksy-silan eller γ -aminopropyl-trietoksysilan.

Under anvendelse av de ovenfor beskrevne forholdsregler er det riktignok mulig å realisere en serieproduksjon med konstant kvalitet av rør som ikke vil bli utsatt for trykk-krefter, men for rør som skal stå under trykk, er det nødvendig å treffe særskilte egnede forholdsregler. Når man benytter en fiberull dannet av polyester-filamenter sammenbundet av et sampolymerisasjonsprodukt av akryl-ester, sammen med den beskrevne harpiksblanding, får man ikke bare en betraktelig høyning av trykkgrensen, men også en minskning av slitasjen ved passeringen av harde legemer.

132542

En lignende virkning kan man oppnå ved å anvende et epoksyharpikslag som inneholder epoksyharpikser med intern plastifisering, f.eks. "harpiks 0256" med "herder N".

"Harpiks 0256" er en lav-viskøs, fullt reaktiv epoksyharpiks, som ved intern plastifisering er innstilt på stor elastisitet

epoksydekvivalent	: 270
epoksydverdi	: 0,37
viskositet ved 25°C	: 2400 - 2800 cP
klorinnhold (hydrolyserbart)	: 0,3 - 0,4%
spesifikk vekt	: 1,1

"Herder N" er N-etylaminopiperazin

aminoekvivalent	: 43
viskositet	: 15 - 20 cP
spesifikk vekt	: 0,98

Det følgende eksempel tjener til å belyse dannelsen av et rør i samsvar med oppfinnelsen:

- 1) Lag 1 direkte på vikledoren: ull av fibre av polyester, 20 g/m², dobbelt tykkelse av blandingen av harpiks og herder ifølge 2.
- 2) Viklingslag av filamenter:
 - Harpiks: "0502", 50 deler
 - Herder: "HT", 50 deler
 - Dimetylaminofenol: 1 del.

Istedenfor et kunst-ull-lag som anført under 1 i det ovenstående eksempel kan man også benytte et gelatinert lag med følgende sammensetning:

"Harpiks 0256": 140 deler
 "Herder N": 19,6 deler.

Blant andre mulige stoffvalg i samsvar med oppfinnelsen kan nevnes "harpiks 0502" og "herder HT".

"Harpiks 0502" er en epoksyharpiks som inneholder reaktive tynningsmidler (se ovenfor "B" & "BD")

epoksydekvivalent	: 145 - 151
epoksydverdi	: 0,68 - 0,69
viskositet ved 25°C	: 750 - 850 cP
spesifikk vekt	: 1,13

"Herder HT" er tetrahydroftalsyre-anhydrid.

I underliggende lag kan benyttes polyvinylklorid eller polyeten eller andre polymerisasjonsprodukter av butadien og akrylnitril.

132542

Vikleprogrammet som skal anvendes, velges på grunnlag av den bruk røret er bestemt for. Man kan arbeide med kryssende vikleteknikk, men også anvende skrueviklinger samtidig med en parallell snor som legges parallelt med røraksen. Sluttelig er det mulig å benytte blandinger av skrueviklinger og kryssviklinger med antall viklinger avhengig av de betingelser røret skal oppfylle - alt etter om det dreier seg om å øke styrken i lengderetningen eller radiaalt.

Rør fremstilt ved den beskrevne fremgangsmåte kan anvendes på alle felter av rørteknikken, således kan de danne oljeledninger eller også trykkledninger eller også rørledninger som blir utsatt for harde påkjenninger i den kjemiske industri. Enda en anvendelse er for tennrør- eller rakettkapsler eller for rakettutskytningsrør.

P a t e n t k r a v :

Anvendelse av en harpiksblanding som består av: (I) en epoksyharpiks som har en epoksydekvivalent av 120-180 og utelukkende ved tilsetning av reaktive tynningsmidler med en viskositet av 3,5-200 cP, et kokepunkt av 120-300°C og en epoksydekvivalent av 70-180 er innstilt på en viskositet av 400-900 cP, (II) et alifatisk eller aromatisk aminherdemiddel eller anhydridherdemiddel med en viskositet av 10-500 cP, (III) eventuelt dimetyl-amino-metylphenol og/eller 2,4,6-tri-(dimetyl-amino-metyl)-fenol som herdingsakselerator og (IV) en silan-klebeformidler, til impregnering av glassfiber-forgarn over valser ved fremstilling av glassfiberforsterkede epoksyharpiksrør i trådvikleprosess med viklehastigheter av 50-120 m/min.