

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127664

Int. Cl. C 03 c 25/02 Kl. 8k-1/40
C 08 c 17/16 39b²-17/16
C 08 d 13/16 39b³-13/16

Patentsøknad nr. 159.780 Inngitt 21.9.1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 30.7.1973

Prioritet begjært fra: 22.9.1964 USA,
nr. 398305

Owens-Corning Fiberglas Corporation,
608 Madison Avenue, Toledo, Ohio, USA.

Oppfinner: Alfred Marzocchi, Thomas Leighton Blvd.,
RFD no. 3, Cumberland, R.I., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Middel for behandling av glassfibre.

Foreliggende oppfinnelse vedrører elastomere produkter som er armert eller på annen måte blandet med glassfibre, nærmere bestemt en sammensetning eller et middel beregnet til bruk ved behandling av glassfibre til forbedring av adhesjonen mellom glassfibre og de elastomere materialer, slik at glassfibreneres verdifulle egenskaper i kombinasjon med det elastomere materiale skal utnyttes bedre.

Med glassfibre menes i denne sammenheng 1) silkefibre fremstilt ved hurtig-trekking av flere hundre stråler av smeltet glass, og strenger som dannes når slike silkefibre tvinnes sammen eller føres sammen under dannelsen, samt garn og kordtråder fremstilt ved tvinning av flere strenger, samt vevet eller ikke-vevet tekstil fremstilt av

Kfr. kl. 32b-25/02

127664

slike glassfiberstrenger, garn eller kordtråder, og 2) glassvatt eller glassull fremstilt ved at høytrykksdamp eller høytrykksluft rettes nedover mot stråler av smeltet glass som kommer ut fra bunnen av en glass-smelteovn, samt garn fremstilt ved at slike atapelfibre (fibre med begrenset lengde) får falle fritt ned på en gjennomtrengelig overflate slik at de føres sammen til et løst flør som siden strekkes ut til et garn, og vevet samt uvevet tekstil fremstilt av slikt glassull-garn, og 3) kombinasjoner av glass-silke og glassull i form av strenger, garn, kord og tekstilvarer.

Med "elastomer" menes i denne sammenheng naturgummi i herdet eller uherdet, vulkanisert eller uvulkanisert tilstand, samt syntetiske, organiske elastomere som butadien-styren-kopolymer, butadien-akrylnitril-kopolymer, kloropren, isopren, neopren og isobutylgummi, samt lignende elastomere polymere og kopolymere i herdet eller uherdet, vulkanisert eller uvulkanisert tilstand.

Oppfinnelsens hensikt er bedre å kunne utnytte glassfibrenes verdifulle egenskaper, slik som stor strekkfasthet, bøyelighet, varmebestandighet, kjemisk motstandsevne, fysikalsk motstandsevne, elektrisk motstand, samt varmeledningsevne, ved at glassfibrene anvendes i kombinasjon med elastomere, som armering eller stabiliserende bestanddel ved fremstilling av bånd, armert kord og kordvevnad, for å øke gummidekks slitestyrke og bruddstyrke, levetid og driftsegenskaper og som armering og lignende i andre elastomerbelagte tekstilvarer og formpressede elastomerprodukter.

En hensikt med oppfinnelsen er å tilveiebringe et nytt og forbedret middel som kan anvendes som formingsappretur ved behandling av glassfibre under formingen, eller helst som et impregneringsmiddel for behandling under eller etter fremstilling av knipper, garn, kordtråder, strenger og tekstilvarer fremstilt av glassfibre, for bedre utnyttelse av glassfibrenes fordelaktige egenskaper ved kombinert anvendelse med elastomere materialer, til fremstilling av glassfiberarmerte formvarer og belagt tekstil.

En videre hensikt med oppfinnelsen er å tilveiebringe et middel eller en sammensetning beregnet for bruk ved behandling av glassfibre under dannelsen av disse til forbedring av glassfibrenes bearbeidings-egenskaper og de fordeler som glassfibrene medfører som armering i elastomere materialer. Denne sammensetning eller dette middel er beregnet for bruk ved behandling av knipper, strenger, garn, kord og tekstilvarer av glassfibre under dannelsen eller etter denne,

til forbedring av adhesjonen mellom nevnte materiale, ved anvendelse i kombinasjon med elastomere materialer til fremstilling av glassfiberarmert plast, laminat eller belagt tekstil eller vevnad. En beslektet hensikt er å tilveiebringe et middel som muliggjør bedre utnyttelse av glassfibrenes bruddstyrke eller strekkstyrke når disse anvendes som armering for elastomere materialer.

Oppfinnelsen vedrører et middel for behandling av glassfibre i form av enkeltfibre eller knipper, som brukes sammen med elastomere materialer, og midlet er karakterisert ved at det består av en vandig dispersjon hvori tørrstoffet hovedsakelig utgjøres av en blanding av naturgummilateks og en forpolymerisert resorcinolformaldehydharpiks.

Midlet kan hensiktsmessig bestå av en vann-dispersjon inneholdende 3-15 vekt% dispergert tørrstoff, som hovedsakelig består av en blanding av naturgummilateks og en forpolymerisert resorcinolformaldehydharpiks og som et i og for seg kjent klebemiddel en organisk silisiumforbindelse eller en kromkompleksforbindelse, hvori den organiske gruppe som er bundet til den organiske silisiumforbindelses silisiumatom, eller til den karboksylgruppe som er kombinert med kompleksets kromatom, utgjøres av en amino- eller epoksygruppe, idet klebemidlet finnes i en mengde på 0,1-5,0 vektdeler pr. 100 vektdeler av midlets tørrstoffinnhold.

Oppfinnelsen skal i det følgende beskrives nøyere under henvisning til vedlagte tegning. Fig. 1 viser sterkt skjematisk fremstillingen av glass-silke og behandlingen av denne under dannelsen til forbedring av silkens bearbeidingssegenskaper og det oppnådde resultatet ved anvendelse av glassfibre i kombinasjon med elastomere materiale til fremstilling av glassfiberarmerte elastomere produkter. Fig. 2 viser skjematisk behandlingen av glassfibre etterat disse er formet til knipper, strenger, garn, kord eller tekstiler hvor glassfibrene i den foretrukne form impregneres. Fig. 3 viser et tverrsnitt gjennom glassfibre behandlet som vist på fig. 1. Fig. 4 er et tverrsnitt gjennom et glassfiberknippe som er behandlet som angitt på fig. 2.

Hittil har de glassfibre som er tilsatt eller innarbeidet på annen måte i elastomert materiale i form av aille- eller stapelfibre, mer eller mindre gjort tjeneste som fyllmiddel og som armering eller forsterkning, eller som midler som medfører bedre bøyelighet eller stabilisering. Således har man bare oppnådd ubetydelige forbedringer

127664

4

i de mekaniske og fysikalske egenskaper under anvendelse av glassfibre i produkter fremstilt av elastomere. Årsaken til at man tidligere ikke har lyktes i å utnytte visse av glassfibrene's ønskelige egenskaper innenfor det elastomere system synes å være at det har vært umulig å innarbeide eller forene glassfibrene på en tilfredsstillende måte med de elastomere.

De beste fagfolk har i den senere tid gjort forsøk på bedre å utnytte glassfiber-komponenter innarbeidet i elastomere materialer til fremstilling av produkter med nye og forbedrede fysikalske og mekaniske egenskaper. Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes vesentlige fremskritt, hvilket fremgår av det følgende:

Oppfinnelsen skal beskrives i forbindelse med et nytt og forbedret middel eller sammensetning som kan anvendes som appretur, hvilken anbringes på glassfibre under dannelsen av disse slik at hver enkelt glassfiber som siden inngår i strengen, garnet, korden eller tekstilet, overtrekkes for seg slik at man oppnår både de ønskede bearbeidingsegenskaper og virkning ved dannelsen av strengen og ved tvinningen av strengen til garn eller kord, samt gode egenskaper ved bearbeiding av strengene, garnene eller kordtrådene til tekstilvarer. Videre oppnås forbedrede egenskaper når de behandlede glassfibre føres sammen med elastomere materialer under fremstilling av armerte, elastomere produkter.

I henhold til en foretrukket utførelse av oppfinnelsen utformes sammensetningen som et impregneringsmiddel for behandling av strenger, garn, kordtråder og tekstilvarer dannet ut fra på forhånd appreterte glassfibre, slik at behandlingsmidlet trenger inn i strengen, garnet, korden eller tekstilvaren for individuell belegning av fibre, slik at disse beskyttes mot nedbrytning ved gjensidig gnidning og istykkerbrytning. Samtidig forbindes midlet på sikker måte med fibre. Sammensetningen kan også trenge tilstrekkelig inn i strengene, garnene, kordtrådene eller tekstilvarene til å forbinde glassfiber-systemet med de elastomere materialer hvori glassfibrene er innarbeidet, til fremstilling av sammensatte glassfiber-elastomerprodukter.

Oppfinnelsen skal i det følgende belyses nærmere ved noen eksempler på sammensetninger og fremgangsmåter under behandlingen, eksempelvis for impregnering av knipper, garn, kordtråder og tekstilvarer av glassfibre, hvor fibre under formingen er appretert eller belagt med en vanlig appretur som på egnet måte er modifisert for å

127664

frembringe et adhesjonsmiddel for glassfibrene. Mengdeforhold er angitt i vektdeler, og prosentdelar er angitt som vekt% hvor ikke annet er angitt.

Eksempel 1.

Formingsappretur

Delvis dextrinisert stivelse	8,0%
Hydrogenert, vegetabilsk olje	1,8%
Kationisk fuktemiddel (laurylaminoacetat)	0,4%
Ikke-ionogen emulgator	0,2%
γ -aminopropyltrietoksysilan	1,0%
Vann	88,6%

Eksempel 2.

Formingsappretur

Mettet polyesterharpiks	3,2%
Fettsyre-amino-fuktemiddel (nopcogen 16 L)	0,1%
Polyvinylalkohol	0,1%
Pyrrolidin	3,0%
γ -aminopropyltrietoksysilan	0,3%
Iseddik	0,1%
Vann	93,2%

Eksempel 3.

Formingsappretur

Vannemulsjon av parafin	0,2%
Kationisk amidpolyesterharpiks	1,3%
Polyglykolkondensat (molevekt 300-400)	2,3%
Gelatin	0,25%
γ -aminopropyltrietoksysilan	0,5%
To-basisk ammoniumfosfat	0,1%
Iseddik	0,2%
Vann	95,15%

Ved fremstilling av glassfibre på den måte som er angitt på fig. 1, smeltes glasset i en glass-smelte-ovn 10 som i bunnen har en dyse 12. Dysen er forsynt med flere hull, og det smeltede glasset flyter under påvirkning av tyngdekraften gjennom hundrevis av små hull i dysens bunn under dannelse av glasstråder 14 som raskt strekkes til fine glassfibre 16 ved at fibrene vikles opp rundt en hurtigroterende trommel 20. Fibrene 16 belegges eller appreteres med en av appreturene som angitt i eksemplene 1-3, samtidig som de føres sammen til en streng. For dette formål anvendes en påførringsanordning 22,

127664

som er vist i form av en bestrykningsvalse som holdes konstant fuktet med appretur. Hver glassfiber blir fuktet med denne appretur idet fibrene føres sammen til dannelsen av en streng som vikles opp omkring trommelen 20.

De appreterte strengene tørkes i luft, eller den tynne appreturens tørkning kan påskyndes ved oppvarming, eksempelvis til mellom 66 og 121°C. Den påførte appretur danner et meget tynt belegg 24 på glassfibrene 16, slik at fibrene bibringes ønsket balanse av smøring og kohesjon eller sammenklebing uten forstyrrelse av fiber-karakteren eller fiberens utseende forøvrig.

Strengen av belagte glassfibre føres hensiktsmessig sammen med andre strenger og tvinnes til garn, tråd eller kord som kan brukes til armering for elastomere med eller uten oppkapping til kortere stykker, og som kan formes til vevet eller uvevet tekstil for påfølgende kombinasjon med elastomere materialer.

Etter at fibrene er bearbeidet til strenger, garn, kord-tråder eller tekstilvarer som i det følgende generelt sammenfattes under betegnelsen "knipper", impregneres knippene av appreterte glassfibre med et middel i henhold til følgende oppfinnelse med den generelle resept som oppført i eksempel 4.

Eksempel 4.

Impregneringsmiddel

Naturgummi/resorcinol-formaldehyd-harpiks

i form av en vann-dispersjon med tørrstoffinnhold 38% (handelsprodukt "Lotol 5440")

40 - 80%

Vann

60 - 20%

Eksempel 5.

Dispersjon som angitt i eksempel 4

60%

Vann

40%

Glassfibermaterialet impregneres hensiktsmessig med vanddispersjonen som angitt i eksempel 4 og 5 ved dypping, selv om det også kan impregneres på annen måte. Som vist på fig. 2 føres glassfiberknippet 32 over en styrevalse 34 ned i et impregneringsbad. I dette bad føres knippet rundt en første valse 36 i et skarpt bend som åpner knippet, slik at det flytende impregneringsmidlet lettere kan trenge inn i knippet av appreterte fibre. Det impregnerte knippet trekkes derpå opp av badet omkring en annen bende-valse 36 og forbi en avstryker 38 som stryker av overskudd av impregneringsmiddel fra knippet innen det endeløse knippet over en bende-valse innføres i en

luft-tørkeovn 40 som hensiktsmessig holdes ved forhøyet temperatur på mellom 66 og 177°C for raskere fordampning av vannet og stivning og herding av tørrstoffet i impregneringsmidlet. Knippet tørkes på relativt kort tid på mellom 1 og 30 minutter i noen grad avhengig av ovnens temperatur.

Det er ønskelig å oppnå så fullstendig impregnering av knippet som mulig, slik at fibreene mer effektivt kan skilles fra hverandre gjennom tørrstoffet i impregneringsmidlet ettersom naturgummi/resorcinol-formaldehyd-harpiksen da danner et effektivt belegg 42 på de appreterte glassfibre slik at kontakten mellom disse nedsettes, og fibreene ikke ødelegges ved gnissing eller knusing mot hverandre. Jo dypere impregneringsmidlet trenger inn i knippet, desto effektivere blir sammenføringen eller adhesjonen mellom glassfibreene i knippet og det elastomere materiale hvori glassfiberknippene innarbeides til fremstilling av glassfiberarmerte, elastomere produkter. I sluttproduktet danner det elastomere materiale den kontinuerlige fasen. Denne fase kan være oppbygget av samme naturgummi som i impregneringsmidlet, eller også av annen type naturgummi. Denne gummi kan være herdet, uherdet, vulkanisert eller uvulkanisert. Adhesjonen mellom de impregnerte glassfiberknippene og det elastomere materiale som danner den kontinuerlige fasen, inntreer i første rekke under herdingen eller vulkaniseringen av det elastomere materiale ved fremstilling av produktene.

En mer fullstendig beskyttelse av de enkelte fibre og sterkere adhesjon til det elastomere materiales kontinuerlige fase kan oppnås om impregneringsmidlet i henhold til eksempel 4 og 5 tilpasses til behandling av glassfibreene som en formings-appretur, som kan påføres de enkelte glassfibre mens disse dannes slik som vist på fig. 1. For dette formål bør impregneringsmidlet i henhold til eksempel 4 og 5 tilsettes et bindemiddel slik som γ -aminopropyltri-etoksysilan. I stedet for dette kan man i appreturen eller impregneringsmidlet også anvende andre organiske silisium-forbindelser hvor den organiske gruppe som er bundet til silisiumatomet har en amino- eller epoksygruppe, som f.eks. γ -aminopropylvinyl dietoksysilan, γ -(tri-etoksysilylpropylamid)-propylamin, N-(γ -tri-etoksysilylpropyl)-propylamin, β -aminoallyltri-etoksysilan, p-aminofenyltri-etoksysilan, eller kromkompleks (Werner-kompleks), i hvilket den karboksylgruppe som er koordinert med det treverdige kjerneatom inneholder en amino- eller epoksygruppe, eksempelvis amino-propyl-kromklorid,

127664

glycin-kromkompleks og β -alanin-kromkompleks.

I henhold til foreliggende oppfinnelse kan et formings-appretur sammensettes i overensstemmelse med den resept som angis ifølge eksemplene 6 og 7.

Eksempel 6.

Dispersjon som anført i eksempl 4	10 - 40 deler
γ -aminopropyltrietoksysilan (bindemiddel)	0,1 - 5,0 deler pr. 100 deler tørrstoff
Vann	89,9 - 55 deler

Eksempel 7.

Harpiksdispersjon som angitt i eks. 4	15 deler
Vann	82 deler
γ -aminopropyltrietoksysilan	3 deler pr. 100 deler tørrstoff

Appretursammensetningen som angitt i eksemplene 6 og 7 kan anbringes på glassfibrenes overflate under dannelsen av disse, som angitt på fig. 1, og slik som det er beskrevet i forbindelse med formings-appreturen i eksemplene 1 - 3.

I appreturene ifølge eksemplene 6 og 7, kan bindemidlet erstattes med andre amino- eller epoksy-silaner eller kromkomplekser inneholdende en epoksy- eller aminogruppe i den karboksylgruppe som er koordinert med det treverdige kjerne-kromatom. Disse binde- eller klebemidler kan anvendes i en mengde på 0,1 til 5 vektdeler beregnet på hele sammensetningens tørrstoffinnhold.

Under anvendelse av en formings-appretur hvor de formede glassfiberknipper siden skal impregneres med et elastomert materiale, som angitt i eksemplene 4 og 5, sammensettes formingsappreturen slik at den inneholder 0,25 til 3,0%, fortrinnsvis 0,5 til 1,0% tørrstoff, slik at man får et tørket belegg eller appretur som veier 0,5 - 1,0% av glassfibrenes vekt. Under anvendelse av en formingsappretur som har til hensikt samtidig å påføre fibrene en elastomer komponent, eksempelvis som angitt i eksemplene 6 og 7, bør tørrstoffinnholdet være betraktelig høyere, eksempelvis 10 - 50% for påføring av et belegg med et tørrstoffinnhold på mellom 20 og 45% av de belagte glassfibres vekt. Under anvendelse av et impregneringsmiddel ifølge eksemplene 4 og 5 til impregnering av fiberknipper hvor fibrene er appretert allerede under dannelsen, som angitt i eksemplene 1 - 3, er det gunstig å anvende et middel som inneholder mellom 10 og 50% tørrstoff for oppnåelse av et belegg på de impregnerte fibermaterialer som tilsvarer 5 - 25%, fortrinnsvis 10 - 15% tørrstoff.

Hvis glassfibrene overtrekkes under dannelsen med et middel som angitt i eksemplene 6 og 7, kan fibrene siden bearbeides direkte til strenger, garn, kordtråder og tekstiler for anvendelse sammen med elastomere materialer, uten at knippene behøver å impregneres, siden de enkelte fibre i knippe allerede er forsynt med et belegg 50 som inneholder de ønskede komponenter for sammenføring og sammenklebning til det elastomere materiale, og for beskyttelse av glassfibrene.

Siden glassfibre eller glassfiber-produkter behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse kan kombineres med elastomere materialer eller på annen måte innarbeides under ønsket fordeling av fibermaterialet, med etterfølgende formpressing eller herding under varme og trykk eller ved vulkanisering, for overføring av denne elastomere fasen til herdet eller vulkanisert tilstand i kombinasjon med de behandlede glassfibre, forankrer eller forbinder belegget eller apparaturen eller impregneringen i henhold til foreliggende oppfinnelse det elastomere materialets kontinuerlige fase med glassfibrene i form av den diskontinuerlige fase. Glassfibrene innarbeides på denne måte til en del av det elastomere produktet.

Appretur-sammensetningene oppført i eksemplene 6 og 7 kan også brukes som impregneringsmiddel, siden det klebemiddel som inngår i appreturene ytterligere letter sammenklebingen eller sammenføringen mellom det elastomere materiale som kontinuerlig fase og de belagte glassfibre.

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes således et nytt og forbedret middel beregnet til bruk ved behandling av glassfibre eller glassfiberknipper, til forbedring av integreringen eller innarbeidingen av glassfibre i den elastomere, ved fremstilling av glassfiberarmerte elastomerprodukter.

Eksempel 8.

Glassfibre med en tykkelse på 9 μ m ble belagt med en belegningskomposisjon som besto av en dispersjon av en blanding av naturgummilateks og forpolymerisat resorcinol-formaldehydharpiks i vann. Dispersjonen inneholdt 35 vekt% naturgummilateks og 1,95 vekt% forpolymerisat resorcinol-formaldehydharpiks, og dispersjonens tørrstoffinnhold var 22 vekt%.

Belegningskomposisjonen på glassfibrene ble tørket og herdet ved 288°C i 20 sekunder, hvorpå de belagte glassfibre ble tvunnet til garnstrenger og innleiret i en skive av vulkaniserbart

127664

elastomermaterial. Dette besto av en blanding av 85 vekt% naturgummi og 15 vekt% SBR-gummi. Glassfibrene utgjorde 5 vekt% av elastomermaterialet. Det av glassfibrene og elastomermaterialet sammensatte produkt ble underkastet varmbehandling under trykk med tilsetning av svovel og aksellerator for å vulkanisere elastomermaterialet. Vulkaniseringen ble således utført ved 150°C ved et trykk på 5-6 kg/cm² i 20 minutter. Det således dannede produkt ble underkastet prøvning ifølge "standard strip adhesion test OCF R4524" for fastslåelse av styrken av bindingen mellom glassfibrene og elastomermaterialet. Ved denne prøve fås verdier på 1,8 - 3,6 kg pr. cm bredde av prøve-remsen.

Eksempel 9.

Eksempel 8 ble gjentatt bare med den forskjell at komposisjonen var en dispersjon med 22 vekt% tørrstoffinnhold, hvilke dispersjon inneholdt 35 g naturgummilateks, 5,0 g forpolymerisat resorcinol-formaldehydharpiks, 2,5 g γ -aminopropyl-trietoksysilan og 208 g vann. Når det sammensatte produkt ble prøvet på samme måte som i eksempel 8 fås prøveverdier på 9 kg og over 9 kg pr. cm remsebredde. Brudd skjedde ikke i glass-gummigrenseoverflatene, men i selve gummien.

Eksempel 10.

Eksempel 9 ble gjentatt bare med den forskjell at man istedenfor 2,5 g γ -aminopropyl-trietoksysilan anvendte 2,5 g γ -merkaptopropyl-trietoksysilan. Når det sammensatte produkt ble prøvet på samme måte som i eksempel 8, fås prøveverdier på 9 kg og over 9 kg pr. cm remsebredde, og også i dette tilfellet skjedde brudd inne i selve gummien og ikke i grenseoverflaten mellom gummi og glassfibre.

Eksempel 11.

Samme mengde glassfibre som i ovenstående eksempler 8 - 10 ble innleiret i samme mengde av samme elastomer, men uten å ha blitt belagt med noe belegningskomposisjon. Når det sammensatte produkt ble prøvet på samme måte som i eksempel 8, fås prøveverdi på 0,5 - 0,9 kg/cm remsebredde. I dette tilfelle forelå ingen vedklebning i det hele tatt i grenseoverflaten mellom glassfibrene og gummi.

P a t e n t k r a v :

1. Middel for behandling av glassfibre i form av enkeltfibre eller knipper, som brukes sammen med elastomere materialer, k a r a k t e r i s e r t ved at det består av en vandig dispersjon

hvor i tørrstoffet hovedsakelig utgjøres av en blanding av naturgummi-lateks og en forpolymerisert resorcinol-formaldehydharpiks.

2. Middel som angitt i krav 1 for appretering av glass-fibre, k a r a k t e r i s e r t ved at det består av en vanndis-persjon inneholdende 3-15 vekt% dispergert tørrstoff, som hovedsakelig består av en blanding av naturgummilateks og en forpolymerisert resorcinol-formaldehydharpiks og som et i og for seg kjent klebemiddel en organisk silisiumforbindelse eller en kromkompleksforbindelse, hvori den organiske gruppe som er bundet til den organiske silisium-forbindelses silisiumatom, eller til den karboksylgruppe som er kom-binert med kompleksets kromatom, utgjøres av en amino- eller epoksy-gruppe, idet klebemidlet finnes i en mengde på 0,1-5,0 vektdeler pr. 100 vektdeler av midlets tørrstoffinnhold.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1315537

127664

