



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 155 169** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 03 C 25/36**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 96107202/03, 04.07.1995
(24) Дата начала действия патента: 04.07.1995
(30) Приоритет: 05.07.1994 FR 94 08 224
(46) Дата публикации: 27.08.2000
(56) Ссылки: SU 475381 A, 04.11.1975. SU 1631048 A1, 28.02.1991. US 3473950 A, 21.10.1969. JP 53102953 A, 07.09.1978.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.04.1996
(86) Заявка РСТ: FR 95/00892 (04.07.1995)
(87) Публикация РСТ: WO 96/01233 (18.01.1996)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель: Ветролекс Франс (FR)
(72) Изобретатель: Патрик МУАРО (FR)
(73) Патентообладатель: Ветролекс Франс (FR)

(54) **СМАЗЫВАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СТЕКЛОВОЛОКОН, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

(57) Настоящее изобретение относится к смазывающей композиции для стекловолокна, образованной раствором с вязкостью ниже или равной 400 сП, включающим менее 5 мас.% растворителя и содержащим по крайней мере одну термически полимеризуемую и/или поперечно сшиваемую базисную систему, причем вышеуказанная базисная система включает по меньшей мере 60 мас.% одной или нескольких составляющих с молекулярной массой ниже

750 и предпочтительно ниже 500, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию. Композиция дополнительно содержит термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса. Изобретение также относится к способу, при котором применяют эту композицию, и к волокнам, получаемым согласно этому способу и покрытым вышеуказанной композицией. 5 с. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 155 169** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 03 C 25/36**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96107202/03, 04.07.1995

(24) Effective date for property rights: 04.07.1995

(30) Priority: 05.07.1994 FR 94 08 224

(46) Date of publication: 27.08.2000

(85) Commencement of national phase: 05.04.1996

(86) PCT application:
FR 95/00892 (04.07.1995)

(87) PCT publication:
WO 96/01233 (18.01.1996)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Vetroteks Frans (FR)

(72) Inventor: Patrik MUARO (FR)

(73) Proprietor:
Vetroteks Frans (FR)

(54) LUBRICATING COMPOSITION FOR GLASS FIBERS, METHOD OF PREPARING THEREOF, AND COMPOSITES BASED THEREON

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described is lubricating composition for glass fiber. Lubricating composition is formed by solution having viscosity lower or equal to 400 comprising at least 5 wt.% of solvent and including at least one thermally polymerizable and/or cross linkable basis system. Said basis system comprises at least 60 wt.% of one or more constituents with

molecular weight of lower than 750 and preferably lower than 500 containing at least one reactive epoxy function. Composition further comprises thermal initiator based on Lewis acid or base. Also described are glass fibers prepared by using said composition and coated with said composition. EFFECT: improved properties of the lubricating composition. 14 cl, 13 ex, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к смазывающей композиции для стекловолокон, причем вышеуказанная композиция вступает в реакцию под воздействием тепла. Настоящее изобретение также относится к способу получения промасленных стекловолокон, предназначенных особенно для усиления органических и/или неорганических материалов, причем в вышеуказанном способе применяют вышеуказанную композицию, а также к получаемым стекловолокон и реализуемым из вышеуказанных волокон композитам.

Изготовление усиленных стекловолокон осуществляют известным образом из струек расплавленного стекла, вытекающих из отверстий одной или нескольких фильер. Эти струйки механически вытягивают в форме непрерывных филаментов (элементарных волокон), затем филаменты соединяют в одно или несколько базисных волокон, элементарные волокна (нити) которых затем принимают (собирают) на движущиеся основы или перед приемом подвергают другим обработкам, в зависимости от целевых применений.

Перед их соединением в форме волокон филаменты смазывают путем пропускания через непрерывно снабжаемое устройство для смазывания. Это покрытие из смазывающего средства необходимо для получения волокон и позволяет комбинировать волокна с другими материалами, такими как органические и/или неорганические материалы, для реализации композитов.

Смазывающее средство, в самом деле, в первую очередь играет роль смазки и защищает волокна от истирания, происходящего за счет соприкосновения с большой скоростью волокон с различными приспособлениями, такими как направляющие устройства, во время осуществления вышеуказанного способа.

Смазывание (смазывающее средство) также обеспечивает в большинстве случаев целостность вышеуказанных волокон (нитей), т.е. связывание филаментов, которые их образуют, между собой. К этой целостности, достигаемой особенно после полимеризации нанесенного на волокна смазывающего средства, обычно стремятся при применении в качестве текстилей, где волокна подвергаются сильным механическим напряжениям. В самом деле, если филаменты, образующие волокна, мало "солидарны" одни с другими, они более легко разрываются в процессе таких применений и вызывают нарушения функционирования текстильных машин. Вообще говоря, к целостности волокон часто стремятся, причем не имеющие целостности волокна рассматривают как вызывающие затруднения при обращении с ними.

Кроме того, смазывающее средство придает волокнам способность ассоциироваться с различными другими усиливаемыми материалами с целью реализации композитных деталей, облегчая смачивание и/или импрегнирование (пропитку) волокон усиливаемыми материалами и способствуя созданию связей между вышеуказанными волокнами и вышеуказанными материалами. От качества сцепления материала с

волокнами и способности к смачиванию и/или импрегнированию волокон с помощью материала зависят особенно механические свойства композитов, получаемых из вышеуказанного материала и вышеуказанных волокон.

Адекватность смазывающих средств способам, в которых их применяют, требует поиска смазывающих композиций, достаточно стабильных и совместимых со скоростями вытяжки филаментов, необходимыми для их прохождения (несколько десятков метров в секунду). Особенно смазывающие средства должны быть устойчивыми к усилению среза, индуцируемому прохождением филаментов, и хорошо смачивать поверхность филаментов при вышеуказанных скоростях. В случае, где используемые смазывающие средства полимеризуют под действием тепла, кроме того, необходимо, чтобы вышеуказанные смазывающие средства имели достаточно высокую реакционную температуру, чтобы оставаться стабильными под фильерой. Также желательно, чтобы такие смазывающие средства имели после полимеризации значительную степень конверсии (эта степень соответствует соотношению между (процентным) содержанием реагирующих функций в смазывающем средстве после термообработки и (процентным) содержанием реакционноспособных функций в смазывающем средстве перед термообработкой) для того, чтобы гарантировать получение промасленных стекловолокон постоянного качества (причем смазывающее средство, имеющее незначительную степень конверсии, способно эволюционировать во времени), и для того, чтобы обеспечить минимальные потери смазывающего средства при применениях в текстильной промышленности (в качестве текстилей). Более того, в некоторых случаях высокая степень конверсии способствует улучшению свойств волокон, таких как механические свойства.

К этим техническим рассмотрениям нужно добавить экономические соображения и легкость применения смазывающих средств. Особенно в отношении этого последнего довода большинство используемых в настоящее время смазывающих средств представляет собой водные, простые в обращении средства, которые, однако, для того чтобы они были эффективными, нужно наносить в больших количествах на филаменты. Эти смазывающие средства содержат воду в значительном количестве (90 мас.%, в расчете на смазывающее средство, особенно по соображениям вязкости, причем это приводит к промышленным волокнам, содержащим 6 - 12 мас.% воды), что вынуждает предусматривать стадию высушивания волокон перед любым использованием волокон для усиления органических и/или неорганических материалов, причем вода может наносить вред хорошей сцепляемости между вышеуказанными волокнами и вышеуказанными материалами. Эти высушивания длительные и дорогостоящие, они должны быть адаптированы к условиям изготовления волокон (они зависят от используемой смазывающей композиции, массы высушиваемых волокон) и их эффективность не всегда оптимальная

(особенно на уровне намоток волокон или слоев перемешанных волокон, называемых "матами"). Кроме того, когда их осуществляют во время операции фибража (fibrage) (т.е. перед сборкой волокон, получаемых за счет соединения филаментов) на уровне филаментов (ВОИС 92/05122) или на уровне волокон (патент США А-3 853605), необходимо установление устройств для высушивания под каждой фильерой и, когда их осуществляют на уровне конечных намоток волокон, они вызывают опасности беспорядочной и/или селективной миграции составляющих смазывающего средства внутри намоток (причем водные смазывающие средства уже имеют тенденцию, начиная с покрытия смазывающим средством, распределяться на волокнах беспорядочным (нерегулярным) образом вследствие своей природы), к которым нужно добавить в некоторых случаях явления окрашивания волокон или деформации намоток.

Деформация намоток наблюдается также в отсутствие высушивания, на намотках с прямыми краями (слоистые волокна) тонких волокон (т.е. волокон, имеющих титр порядка 300 - 600 текс или менее), покрытых водными смазывающими средствами, причем вышеуказанные намотки имеют обычно недостаточную устойчивость (устойчивость таких намоток может быть достигнута только для значительных углов перевивки нитей, трудно получаемых в традиционных способах реализации промасленных волокон. Под углом перевивки нитей нужно понимать угол, который существует между витками волокна (нити), расположенными в двух последовательных слоях, и биссектриса которого расположена перпендикулярно к оси намотки).

В некоторых, редко встречающихся патентах предлагаются решения для уменьшения проблем высушивания смазывающих филаментов или волокон, прибегая к неводным смазывающим средствам, но описанные в этих патентах смазывающие средства нуждаются в органических растворителях, "деликатных" (трудных) в обращении и которые могут наносить вред здоровью окружающих людей, поскольку они токсичны, и/или вызывают проблемы в отношении вязкости, которые следует разрешать путем нагревания вышеуказанных смазывающих средств (патент США 4604325), или прибегая к адекватным агентам (патент США 4609591).

Использование таких смазывающих средств также требует, в многочисленных случаях, установления особых устройств ниже каждой фильеры, когда покрытые этими смазывающими средствами волокна собирают в форме намоток, особенно необходимо обрабатывать вышеуказанные волокна перед получением конечных намоток, чтобы избежать значительного слипания витков каждой намотки между собой, причем вышеуказанное слипание затрудняет перематывание нитей (волокон). Эти обработки, эффективность которых зависит от рабочих условий, состоят, например, в полимеризации смазывающего средства, находящегося на волокнах, подвергая их, по крайней мере на одной части из пути, воздействию ультрафиолетовых лучей, чтобы

придать им достаточную целостность и сделать их манипулируемыми (патент США А-5 049407). В этом случае, однако, заподимеризовавшееся смызывающее средство препятствует скольжению филаментов одних по отношению к другим, причем это отсутствие подвижности приносит вред при штапелировании волокон (волокна разрываются при разрезании за счет механического разрушения смазывающего средства) и в случае необходимости может вызывать проблемы при применениях в текстильной промышленности, где используемые волокна (нити) должны быть одновременно целостными и гибкими, причем гибкость промасленных волокон связана с мягкостью (гибкостью) смазывающего средства.

Легко управляемое (манипулируемое) волокно, покрытое чисто органическим смазывающим средством, может быть получено, не подвергая его обработке путем полимеризации. В патенте США А-4 530860 описываются такие смазывающие средства, которые содержат значительное количество пленкообразующих (фильмогенных) агентов, играющих тогда роль склеивающих агентов и придающих целостность волокнам, причем вышеуказанная целостность делает волокна более легко манипулируемыми.

Предметом настоящего изобретения является улучшенная смазывающая композиция, не обладающая вышеуказанными недостатками, причем эта композиция предназначена для покрытия стекловолкна и пригодна для полимеризации под действием тепла; она делает промасленные волокна легко манипулируемыми, даже перед полимеризацией, и придает им гибкость, приемлемую для последующих их обработок; эта композиция придает хорошую целостность волокнам после полимеризации и имеет значительную степень конверсии; кроме того, эта композиция эффективно защищает волокна от истирания, придает им способность комбинироваться с различными усиливаемыми материалами с целью реализации композитных деталей, обладающих хорошими механическими свойствами; эта композиция особенно стабильна, именно под фильерой, и совместима со скоростями вытяжки филаментов.

Предметом настоящего изобретения также является улучшенный способ изготовления промасленных стекловолкна, также как промасленные стекловолкна, легко управляемые (манипулируемые) и обладающие улучшенными свойствами, причем вышеуказанные волокна пригодны для эффективного усиления органических и/или неорганических материалов с целью реализации композитов.

Смазывающая композиция согласно изобретению образована раствором с вязкостью ниже или равной 400 сП (сантипауз), содержащим менее 5 мас.% растворителя и включающим по крайней мере одну термически полимеризуемую базисную систему (un system de base), причем базисная система содержит по крайней мере 60 мас.% одной или нескольких составляющих с молекулярной массой ниже 750 и, предпочтительно, ниже 500, имеющих по

крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию.

В одном варианте композиции согласно изобретению базисная система включает также одну или несколько составляющих с более высокой молекулярной массой, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию и/или одну или несколько составляющих, имеющих реакционноспособную гидроксильную функцию или реакционноспособную функцию простого винилового эфира.

В предпочтительном варианте композиции согласно изобретению она включает, кроме того, по крайней мере один термический инициатор на основе кислоты Льюиса или основания Льюиса.

Изобретение также относится к способу получения промасленных стекловолокон, согласно которому вытягивают множество струек из расплавленного стекла, вытекающих из множества отверстий, расположенных в основании одной или нескольких фильер, в форме одного или нескольких слоев непрерывных филаментов, затем филаменты соединяют в одно или несколько волокон, которые принимают (собирают) на движущуюся основу, причем вышеуказанный способ состоит в нанесении на поверхность филаментов, в процессе вытяжки и перед соединением филаментов в волокна, вышеуказанной смазывающей композиции.

В предпочтительном варианте реализации способа согласно изобретению смазывающую композицию подвергают термообработке в присутствии по крайней мере одного термического инициатора на основе кислоты или основания Льюиса во время или после сбора покрытых композиций волокон.

Изобретение еще относится к покрытым смазывающим средством волокнам, имеющим вышеуказанный состав и/или получаемым согласно вышеуказанному способу.

В композиции согласно изобретению возможными растворителями являются главным образом органические растворители, необходимые для растворения некоторых полимеризуемых соединений. Наличие этих растворителей в ограниченном количестве не требует особых обработок для их удаления; в большей части случаев смазывающие средства согласно изобретению, сверх того, полностью лишены растворителя, т.е. соединений, играющих единственно роль растворителя в растворе.

Вследствие своей незначительной вязкости (ниже или равной 400 сП и, предпочтительно, ниже или равной 200 сП) смазывающая композиция согласно изобретению совместима с условиями получения стекловолокон, предписываемыми непосредственно способом, т.е. она может быть использована удовлетворительным образом, каковы бы не были скорость вытяжки проходящих филаментов (несколько десятков метров секунду) и диаметр филаментов. Эта композиция имеет также скорость смачивания волокна, совместимую со скоростью вытяжки волокон.

Под обозначением "термически полимеризуемая базисная система" согласно изобретению нужно понимать соединение или

соединения, необходимые в смазывающем средстве и выполняющие существенную функцию участия в структуре (конструкции) смазывающего средства, причем эти соединения способны термически полимеризоваться. Базисная система составляет обычно 60 - 100 мас.% смазывающей композиции согласно изобретению и, предпочтительно, 70 - 90 мас.% композиции.

Составляющие с реакционноспособной эпоксидной функцией (реакционноспособными эпоксидными функциями), которые могут быть использованы в базисной системе, обычно включают 1 - 4 оксирановые функциональные группы, привитые к алкильным, циклоалкильным, ароматическим группам, и также могут включать простые эфирные и/или гидроксильные, и/или сложноэфирные функции, и/или функции третичного амина.

Эти составляющие могут представлять собой одну или несколько из следующих составляющих: монофункциональные компоненты (составляющие), такие как простые алкилглицидиловые эфиры с алифатической C₄-C₁₆-цепью или простые крезил- или фенил-, или нонилфенил-, или п-трет-бутил-фенил-, или 2-этилгексил- и т.д. - глицидиловые эфиры; эпоксид-лимонены, монооксид-циклогексены и т.д.; бифункциональные компоненты (составляющие), такие как простые бутан-1,4-диол- или неопентилгликоль-, или резорцинол-, или циклогександиметанол-, или гексан-1,6-диол-, или дибромнеопентилгликоль- и т.д. -диглицидиловые эфиры;

диэпоксициклогексанные производные бисфенолов А и F; 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилаты; бис-(3,4-эпоксициклогексил)адипаты; полиглицидиэпокси; сложные диглицидиловые эфиры гексагидрофталевого ангидрида; диглицидилгидантоины и т.д.; компоненты (составляющие), содержащие более двух идентичных реакционноспособных функций, такие как простые триметилполэтан- или триметилпропан- и т.д. -триглицидиловые эфиры; простые триглицидиловые эфиры пальмового масла, простые триглицидиловые эфиры пара-аминофенола, тетра(п-глицидоксифенил)этаны, 4,4'-(диглицидиламино)дифенилметаны,

простые полиглицидиловые эфиры алифатического многоатомного спирта, эпоксициклогексанные полибутadiены, эпоксифенольные новолачные смолы или эпоксикрезольные новолачные смолы и т.д.

Кроме составляющей или составляющих с молекулярной массой ниже 750 (или 500), содержащих по крайней мере одну эпоксидную реакционноспособную функцию, базисная система может включать одно или несколько других термически полимеризуемых соединений, особенно одну или несколько составляющих с более высокой молекулярной массой, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию и/или одну или несколько составляющих, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную гидроксильную функцию и/или функцию

простого винилового эфира.

Предпочтительно, доля в базисной системе, составляющей (составляющих) по крайней мере с одной реакционноспособной гидроксильной функцией, но не содержащей реакционноспособной эпоксидной функции, ниже или равна 40 мас.% в расчете на массу вышеуказанной системы, причем эти составляющие могут замедлять кинетику полимеризации смазывающего средства и могут делать систему менее устойчивой к воде или химическим агентам.

Также предпочтительно, доля в базисной системе, составляющей (составляющих) по крайней мере с одной реакционноспособной функцией простого винилового эфира, но не содержащей реакционноспособной эпоксидной функции, ниже или равна 40 мас.%, в расчете на массу вышеуказанной системы.

Составляющие с реакционноспособной гидроксильной функцией (реакционноспособными гидроксильными функциями) компоненты, которые могут быть использованы в базисной системе, представляют собой главным образом спирты или многоатомные спирты и могут служить в качестве придающих гибкость (эластичность) агентов и/или агентов сшивки (они повышают тогда степень поперечной сшивки смазывающего средства), в зависимости от их пространственной конфигурации и числа их реакционноспособных групп.

Этими содержащими гидроксильные группы составляющими могут быть одна или несколько из следующих компонентов (составляющих): капролактон-полиолы или их производные; полиолы, происходящие от этиленгликоля или пропиленгликоля; этоксилированные или пропоксилированные триметилпропаны; этоксилированные пентаэритритолы или пропоксилированные пентаэритритолы; полиоксипропилентетролы; гидроксильные полибутадены и т.д.

Составляющие с реакционноспособной функцией (реакционноспособными функциями) простого винилового эфира могут представлять собой одно или несколько следующих соединений:

монофункциональные компоненты (составляющие), такие как простые гидроксиалкилвиниловые эфиры; мономерные алифатические или ароматические сложные эфиры с концевыми группами простого винилового эфира; простые

1,4-циклогександиметанолмоновиниловые эфиры; полифункциональные компоненты (составляющие), такие как простые циклогександиметанол- или триэтиленгликоль- и т.д. -дивиниловые эфиры; алифатические или ароматические уретановые олигомеры с концевыми группами простых виниловых эфиров и т.д.

Составляющая или составляющие с эпоксидной и/или гидроксильной функцией (функциями), и/или функцией простого винилового эфира (функциями простых виниловых эфиров), используемые в базисной системе композиции согласно изобретению, могут содержать одну (монофункциональные составляющие) или несколько (полифункциональные составляющие) идентичных реакционноспособных функций или

различных реакционноспособных функций, выбираемых среди эпоксидных, гидроксильных функций и функций простого винилового эфира. Предпочтительно, в базисной системе доля монофункциональной (-ных) составляющей (-щих) составляет 0-75 мас.%, в расчете на массу базисной системы, а доля полифункциональной (-ных) составляющей (-щих) составляет 10 - 100 мас.%, в расчете на массу базисной системы; причем доля составляющей (-щих), включающей более двух идентичных реакционноспособных функций, составляет 0-70 мас.%, в расчете на массу базисной системы.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения базисная система композиции согласно изобретению образована одной или несколькими составляющими, содержащими по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию, и, в случае необходимости, одной или несколькими составляющими, содержащими по крайней мере одну реакционноспособную гидроксильную функцию и/или реакционноспособную функцию простого винилового эфира.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения базисная система образована одной или несколькими составляющими с молекулярной массой ниже 750 и, предпочтительно, ниже 500.

Предпочтительно, составляющая или составляющие с молекулярной массой ниже 750 (или 500), присутствующие в базисной системе композиции согласно изобретению, представляют собой мономеры (моно- или полифункциональные, как пояснено выше), но эта базисная система в случае необходимости может содержать составляющие с молекулярной массой ниже 750 в форме олигомеров или полимеров с частично полимеризованными функциями.

Как указано выше, смазывающая композиция предпочтительно включает, кроме базисной системы, по крайней мере один термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса, позволяющий осуществлять полимеризацию смазывающего средства под действием тепла. Этот инициатор можно также вводить в вышеуказанную композицию через посредство материала, ассоциированного с промасленными стекловолокнами перед полимеризацией, как указывается далее в способе согласно изобретению.

Под обозначением "термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса" понимают согласно изобретению любую кислоту или основание Льюиса и, вообще, любое соединение, способное под воздействием тепла генерировать кислоту или основание Льюиса, причем эти кислоты или основания под воздействием тепла вызывают катионную или анионную полимеризацию эпоксидных составляющих и, в случае необходимости, составляющих с гидроксильными функциями и/или функциями простого винилового эфира. Эти инициаторы также называют как "катионные или анионные катализаторы". В качестве примеров можно назвать галогидные производные Sn, Al, Zn, B, Si, Fe, Ti, Mg, Sb или комплексы на основе галогидных соединений металлов или металлоидов, такие как комплексы

диэтилового эфира, тетрагидрофурана, алифатических или ароматических аминов с BF_3 или BCl_3 , или комплексы аминов с PF_5 или AsF_5 в качестве термических катализаторов на основе кислот Льюиса; термические инициаторы на основе оснований Льюиса предпочитают выбирать среди третичных или вторичных циклических аминов или таковых с ароматическим циклом (пиридин, 2,4,6-трис-диметиламиноэтилфенол, бензилдиметиламин, пиперидин, производные имидазола, 2-этил-4-метилимидазол, N-(C₁₋₁₂)-алкилимидазола, бензимидазол, аминооксидиазола, диаза-ароматические третичные амины (метилпиперазины), диаллил-тетрагидропиридила) или таковых, имеющих двойные связи (тетраметилгуанидин, гептаметилизобигуанидин), или также они могут быть выбраны среди смешанных комплексов (алкоксилированные производные металлов, триэтанолламинборат или -бораты с хелатируемыми металлами) или других аминов или соответствующих аминоксодержащих производных (триэтиламин, диэтанолламин, триэтанолламин, оксиды третичных аминов). Инициаторы на основе кислоты Льюиса могут быть ассоциированы с донорами водорода, играющими роль ускорителей, такими как пропиленкарбонат или гамма-бутиролактон. Количество термических инициаторов на основе кислоты или основания Льюиса, присутствующих в смазывающей композиции и/или внесенных в вышеуказанную композицию для того, чтобы хорошо протекала полимеризация, составляет 0,5 - 6 мас.%, и предпочтительно, 1,5 - 5 мас.%, в расчете на массу вышеуказанной композиции.

В случае необходимости смазывающая композиция может включать другие соединения, позволяющие осуществлять полимеризацию смазывающего средства.

Композиция согласно изобретению также может содержать в незначительном количестве добавки, причем эти добавки придают смазывающей композиции особые свойства, но не участвуют существенным образом в структуре смазывающего средства, в противоположность базисной системе. Даже если эти добавки отличны от базисной системы, тем же менее они могут термически полимеризоваться, как и соединения базисной системы.

Композиция согласно изобретению также может содержать в качестве добавки по крайней мере один связывающий агент, позволяющий прикреплять смазывающее средство к стеклу, причем доля связывающего (-щих) агента (-тов) составляет 0-20 мас. %, в расчете на массу смазывающего средства, и, предпочтительно, меньше или равна 15 мас.%, в расчете на массу смазывающего средства. Предпочтительно, эти агенты имеют молекулярную массу ниже 500 и не содержат функций первичных аминов. Этими агентами могут быть одна или несколько из следующих составляющих: силаны, такие как гамма-глицидилоксипропилтриметоксисилан, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, полиэтоксисилированный - пропоксилированный триметоксисилан, гамма-акрилоксипропилтриметоксисилан,

винилтриметоксисилан и т.д., титанаты, цирконаты, силоксаны, и т.д.

Композиция согласно изобретению также может включать в качестве добавки по крайней мере один пленкообразующий агент, играющий единственно роль придающего скользкость и облегчающего фибраж (lefibrage) агента, в количествах составляющих 0-15 мас.% и предпочтительно меньших или равных 10 мас.%. Присутствие этого или этих агентов препятствует значительному трению филаментов в отношении устройств для промасливания, когда филаменты вытягивают с большой скоростью (более 40 м/с) и/или когда они очень тонкие, причем эти агенты, однако, дорогостоящие и могут вызывать ухудшение механических свойств композитов. Этими агентами фибража (defibrage) могут являться один или несколько из следующих составляющих: силиконы, силоксаны или полисилоксаны, такие как глицидил(н)полидиметилсилоксан, альфа,омега-акрилоксиполидиметилсилоксан и т. д. , силиконовые производные, такие как силиконовые масла, и т.д.

Композиция согласно изобретению также может включать в качестве добавки по крайней мере один используемый в текстильной промышленности агент, играющий по существу роль смазки, в количествах 0-15 мас.% и предпочтительно 0-10 мас. %. Эти текстильные агенты предпочтительно представляют собой одну или несколько из следующих составляющих (компонентов): сложные эфиры жирного ряда (в случае необходимости этоксилированные или пропоксилированные), производные гликолей (особенно этилен- или пропиленгликоля), такие как изопропил- или метилпальмитаты, изобутилстеараты, дециллаураты, этиленгликольадипаты, полиэтиленгликоли или полипропиленгликоли с молекулярной массой ниже 2000, изопропилстеараты и т.д.

Смазывающее средство также может содержать в качестве добавки по крайней мере один агент адаптации с усиливаемыми материалами, особенно в случае цементных материалов.

Смазывающая композиция согласно изобретению эффективно защищает волокна от истирания, она стабильна особенно под фильерой (композиция согласно изобретению на самом деле не полимеризуется до 100 °C и под фильерой подвергается температурам, не превышающим 70°C), она совместима со скоростями вытяжки филаментов и не требует прибегать к операции высушивания до полимеризации или прибегать к особой обработке между нанесением покрытия на волокно и операцией сборки промасленных волокон.

Кроме того, когда композицию согласно изобретению наносят на филаменты во время вытяжки, то она очень быстро распределяется по всей их поверхности и образует настоящую защитную пленку для каждого из них. Волокно, получаемое путем соединения филаментов и покрытое термическое необработанной композицией (т.е. еще не подвергшейся полимеризации), таким образом состоит из пучка заключенных в оболочку филаментов, которые могут скользить одни по другим, причем это волокно

тогда обладает значительной гибкостью, особенно предпочтительной в случае, где это волокно предназначено для штапелирования, а заключение в оболочку филаментов, кроме того, дает дополнительную защиту против истирания. Такое волокно не имеет целостности в обычном смысле термина, т.е. оно не образовано филаментами, фиксированными между собой особенно благодаря связыванию путем прилипания, вызываемому одной или несколькими составляющими смазывающего средства, такому что могут его вызывать пленкообразующие агенты, присутствующие в значительном количестве в смазывающем средстве. Несмотря на это, с этим волокном, покрытым еще не подвергшейся полимеризации композицией, легко манипулировать и, когда оно намотано в форме намоток (витков), его можно легко извлекать из намоток, не подвергая предварительной обработке путем полимеризации смазывающего средства. Покрытые еще не подвергшейся полимеризации смазывающей композицией волокна, кроме того, обладают очень хорошей склонностью к смачиванию и импрегнированию усиливаемыми материалами, причем импрегнирование также может осуществляться более быстро (выигрыш в производительности) и полученные композиты таким образом имеют более однородный внешний вид и обладают некоторыми улучшенными механическими свойствами.

В сущности говоря, целостность волокон за счет склеивания образующих их филаментов достигается после полимеризации смазывающей композиции путем воздействия тепла. Этой целостности добиваются на уровне волокон, которые должны подвергаться сильным механическим напряжениям, например, при применениях в текстильной промышленности, или на уровне штапелированных волокон, предназначенных для усиления органических и/или неорганических материалов. В таких случаях предпочтительно осуществлять полимеризацию смазывающего средства соответственно перед применением волокон в текстилях или комбинированием штапелированных волокон с усиливаемым материалом.

Достигаемая после полимеризации смазывающего средства целостность особенно значительная, тогда как количество подвергнутой полимеризации смазывающей композиции на волокнах относительно небольшое (потери при прокаливании покрытых смазывающей композицией и/или получаемых согласно изобретению волокон не превышают 3 мас.%). Количество замасливающей композиции, которое нужно нанести на волокна, чтобы оно было эффективным, предпочтительно небольшое, однако позволяет получать волокна, обладающие очень хорошими свойствами, как целостность (получаемая целостность высокая даже для количеств смазывающего средства, нанесенного на филаменты, порядка 0,6 мас.%). Эта целостность, достигаемая за счет полимеризации композиции согласно изобретению в присутствии инициатора на основе кислоты Льюиса или, еще более, в присутствии

инициатора на основе основания Льюиса, лучше, чем целостность, достигаемая в тех же условиях при использовании большинства традиционных смазывающих композиций.

5 Смазывающая композиция согласно изобретению также после полимеризации имеет значительную степень конверсии.

10 Наблюдают, что, удивительным образом, свойства, как предел прочности при растяжении волокон, согласно изобретению являются лучшими после старения, чем таковые, достигаемые до старения волокон. Также следует заметить, что свойства механической прочности волокон, покрытых смазывающим средством согласно изобретению, содержащим основание

15 Льюиса, лучше, чем таковые волокна, покрытые смазывающим средством согласно изобретению, включающим кислоту Льюиса, при более незначительных потерях при прокаливании.

20 Волокна согласно изобретению можно комбинировать предпочтительно с различными усиливаемыми материалами с целью реализации композитных деталей, обладающих хорошими механическими свойствами. Композиция согласно изобретению дает волокна, особенно

25 совместимые с усиливаемыми материалами, особенно с органическими материалами и в особенности с эпоксидными материалами, но также с неорганическими материалами, такими как цементные материалы. Она позволяет также импрегнировать

30 промасленные волокна с помощью усиливаемого материала, причем это импрегнирование облегчается в случае волокон, покрытых композицией в не подвергнутой полимеризации форме.

35 Смазывающая композиция особенно применима для производства непрерывных волокон, собранных в форме слоистых волокон (stratifils), куличей, сор, матов, или для получения штапелированных волокон, причем эти различные волокна образованы филаментами с диаметром,

40 который может достигать 5 - примерно 24 микрона. Смазывающая композиция согласно изобретению особенно применима для изготовления тонких волокон (титр ниже 600 текс), собранных в форме слоистых волокон, в противоположность традиционным водным смазывающим средствам.

Смазывающую композицию согласно изобретению наносят предпочтительно во время способа согласно изобретению на филаменты, предназначенные для

50 соединения в волокна, затем полимеризуют под воздействием термообработки, причем вышеуказанная обработка осуществляется независимо от операции фибража (таким образом нет необходимости в устройствах ниже каждой фильеры) и может производиться в различных стадиях способа после фибража; промасленные, термически необработанные волокна не требуют особой обработки, такой, как высушивание перед полимеризацией путем термообработки.

60 Термообработку можно осуществлять на соединенных волокнах или во время реализации композита путем комбинирования промасленных волокон с органическим материалом. В случае, где смазывающая композиция, нанесенная на филаменты согласно способу изобретения, включает по

крайней мере один термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса и/или другое соединение, позволяющее осуществлять полимеризацию смазывающего средства, или где полученные волокна соединены в форме намоток, термообработку можно осуществлять при использовании намоток волокон, до использования волокон, особенно при применениях в текстильной промышленности. Если термообработку проводят на уровне намоток волокон, до размотки волокон, то желательно, чтобы витки волокна, образующие вышеуказанные намотки, имели угол перевива нитей, по крайней мере равный $1,5^\circ$, для избежания склеиваний между витками за счет подвергнутой полимеризации смазывающей композиции, причем эти склеивания делают размотку волокон затруднительной.

Нужно заметить, что термообработка в присутствии инициатора на основе кислоты или основания Льюиса должна быть достаточно продолжительной, чтобы произошло разложение инициатора. Так, времена обработки для волокон, собранных в форме слоистых волокон весом несколько килограммов, могут достигать 3-6 часов при 160°C в зависимости от формы и веса слоистого волокна. Однако большая часть времени обработки затрачивается только на повышение температуры массы стекла, содержащейся в намотке (в качестве сравнения, образец весом 50 г с первоначальной температурой 25°C смазывающей композиции согласно изобретению, помещенный в сушильный шкаф с температурой 160°C , требует обычно время обработки 15-45 минут).

Полученные после соединения филаментов волокна могут быть собраны не только в форме намоток на вращающуюся основу, но также могут быть собраны на поступательно движущихся приемных основах (держателях). В самом деле, их можно наносить с помощью устройства, служащего также для их вытяжки, на поверхность сборки, передвигающуюся поперек направления наносимых волокон, с целью получения слоя из непрерывных спутанных волокон, называемого "мат", в случае которого термообработку можно осуществлять на волокнах, размещенных на поверхности сбора. В случае необходимости связующее (причем это связующее в случае необходимости может включать и вносить в смазывающую композицию соединение, позволяющее осуществлять полимеризацию смазывающего средства, такое как кислотный или основной инициатор Льюиса) можно наносить путем распыления на мат перед термообработкой всей совокупности, и термообработка может позволять осуществлять полимеризацию сразу связующего и смазывающего средства.

Волокна также могут быть штапелированы перед сбором с помощью устройства, служащего также для их вытяжки, причем штапелированные волокна собирают на поступательно движущихся приемных основах (держателях); в этом случае термообработку предпочтительно осуществляют на уровне штапелированных (разрезанных) волокон, размещенных на приемных основах (держателях) (смазывающее средство, нанесенное на

филаменты, в этом случае предпочтительно включает по крайней мере один термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса).

5 Когда волокна собирают на поступательно движущуюся основу или поступательно движущиеся основы и когда термообработку осуществляют на основе или основах (держателях), то время обработки порядка 15-20 минут.

10 Волокна также могут быть собраны без термообработки, причем термообработку проводят позднее. Особенно, волокна могут быть собраны в форме намоток, затем извлечены из вышеуказанных намоток для того, чтобы подвергнуться дополнительным обработкам (например, для штапелирования (разрезания) механически с помощью устройства, служащего также для их вытяжки), причем термообработку можно осуществлять на волокнах до, во время или после дополнительной обработки или 20 дополнительных обработок (особенно для разрезания, термообработку можно осуществлять в устройстве для сбора штапелированных волокон).

25 Промасленные волокна могут быть также собраны без термообработки, затем термообработаны после комбинирования с органическим материалом во время реализации композита, причем вышеуказанный органический материал в случае, где нанесенное на филаменты смазывающее средство не содержит соединения, позволяющего осуществлять полимеризацию смазывающего средства, в случае необходимости, в случае, где оно его содержит, включает по крайней мере одно соединение, позволяющее осуществлять 30 полимеризацию смазывающей композиции, особенно по крайней мере один термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса, и вышеуказанное соединение вносят в вышеуказанное смазывающее средство во время комбинирования промасленных волокон с вышеуказанным материалом. В зависимости от используемого органического материала и в случае необходимости инициатора или инициатора и/или катализаторов, находящихся в 35 вышеуказанном материале, термообработка может сопровождаться обработкой с помощью ультрафиолетового излучения, обработкой с помощью пучка электронов, и т.д. Время термообработки во время реализации композита обычно составляет по крайней мере 2 часа.

50 Стекловолокна, покрытые смазывающей композицией согласно изобретению и/или получаемые согласно способу изобретения, покрывают не подвергнутой полимеризации смазывающей композицией или подвергнутой полимеризации, после термообработки, смазывающей композицией. Эти волокна имеют потери при прокаливании предпочтительно ниже 3 мас.% и предпочтительно менее 1,5 мас.%. Незначительное количество смазывающего средства, нанесенного на волокно, позволяет 60 заметно уменьшать проблемы склеивания между волокнами, особенно когда их собирают в форме намоток, а также позволяет достигать лучшей доступности волокна во время пропитки усиливаемым материалом и экономически

предпочтительно.

С получаемыми согласно изобретению волокнами легко манипулировать и они могут после сборки находиться в различных формах, требующих или нет дополнительных стадий обработки волокон, причем эти стадии осуществляют до или после термообработки и/или сборки волокон. Стекловолокна также могут находиться в форме непрерывных волокон, штапельированных волокон, могут быть комбинированы в форме оплеток, полос, матов или сеток, тканых или нет.

Композиты, получаемые предпочтительно путем комбинирования по крайней мере стекловолокон согласно изобретению по крайней мере с органическим и/или неорганическим материалом, имеют хорошие механические свойства, как проиллюстрировано ниже в примерах.

Другие преимущества и характеристики изобретения поясняются в нижеследующих примерах, где приводятся примеры смазывающих композиций согласно изобретению и характеристики волокон, покрытых этими композициями, или характеристики композитов, включающих вышеуказанные волокна.

Пример 1.

Филаменты диаметром 14 микрон, получаемые путем вытяжки струек из расплавленного стекла согласно способу изобретения, покрывают смазывающим средством следующего состава, который выражен в массовых процентах:

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- 1,2-эпоксигексадекан (1) 23%,
- простой бутан-1,4-диолдиглицидиловый эфир (2) 26%,

- эпоксицирированная смола типа бисфенола А (3) 30%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламино (4) 3%,
- пропиленкарбонат 3%.

Добавки:

- гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%,

- изопропилпальмитат в качестве текстильного агента 5%.

Эта композиция имеет вязкость 40 сП при 20°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в течение 3600 секунд в форме слоистых волокон, имеющих приблизительную массу 20 кг, затем слоистые волокна нагревают при 160°C в течение 180 минут.

Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении в условиях, определенных нормой ISO 3341. Результаты, полученные на 8-10 образцах (с типичными отклонениями, указанными в скобках) представлены в сравнительной таблице I, где также указываются титр и потери при прокаливании полученных волокон.

Из волокон согласно норме NF 57152 реализуют композитные пластины с параллельными волокнами. Усиливаемой смолой является полиэфирная смола М 402, выпускаемая в продажу под этим названием фирмой ЦИБА ГЕЙГИ, к которой добавляют на 100 мас. частей полиэфирной смолы 20 частей придающего гибкость средства,

выпускаемого в продажу фирмой ЦИБА ГЕЙГИ под названием "F 8010 C", 16,5 частей стирола и 1,5 части ускорителя, выпускаемого в продажу фирмой ЦИБА ГЕЙГИ под названием "ТНМ 60".

- 5 Механические свойства, которые показывают эти пластины, как изгиб и усилие среза, измеряют соответственно согласно нормам ISO 178 и ISO 4585 перед старением и после погружения этих пластин в воду с температурой 98°C на 24 часа. Полученные на 8-10 образцах результаты представлены в сравнительной таблице II, где указываются содержание в виде массы стекла в реализованных пластинах, тип используемой для пластин смолы, предел прочности при изгибе для вышеуказанного количества стекла и для содержания стекла, доведенного до 100%, перед и после старения и предел прочности при усилении среза до и после старения. Типичные отклонения указаны в скобках.

20 Пример 2.

Термообработанные намотки из волокон получают, как в примере 1. Волокна затем извлекают из намоток для измерения их устойчивости к истиранию (износу). Эту устойчивость оценивают путем взвешивания количества волокна в массе, образующегося после происхождения волокнами ряда вытяжек. Для различных волокон, покрытых подвергнутой полимеризации смазывающей композицией, описанной в примере 1, количество волокна в массе, взвешиваемое по окончании испытания и выраженное в миллиграммах волокна в массе на килограмм испытываемого волокна, составляет величину порядка 15 мг на 1 кг волокна.

35 В качестве сравнения волокна, покрытые водным смазывающим средством на основе эмульсии из эпоксидной смолы, силанов и поверхностно-активных агентов, причем эти волокна сушат обычными способами, могут образовать 200, даже 500, мг волокна в массе на 1 кг волокна.

40 Из полученных волокон, имеющих титр около 326 текс и потери при прокаливании около 0,54%, изготавливают композитные пластины согласно норме NF 57152. Усиливаемой смолой является эпоксидная смола СУ 205, выпускаемая в продажу под этим названием фирмой ЦИБА ГЕЙГИ, к которой добавляют на 100 мас. частей эпоксидной смолы 32 мас. части отвердителя, выпускаемого в продажу фирмой ЦИБА ГЕЙГИ под названием "НТ 972".

50 Механические свойства полученных пластин измеряют, как в примере 1, до старения и после погружения пластин в воду при 98°C, на этот раз на 72 часа (таблица II).

Пример 3.

55 Филаменты диаметром 10 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающим средством следующего состава (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- простой крезилглицидиловый эфир (6) 22%,
- простой бутан-1,4-диолдиглицидиловый эфир (2) 27%,
- простой триметилпропантриглицидиловый эфир (7) 38%,

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламино
(4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%.

Эта композиция имеет вязкость 102 сП при 25°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают с получением слоев ("пирогов"), имеющих приблизительную массу 6,5 кг, затем нагревают при 160°C в течение 180 минут. Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении, как в примере 1 (таблица I).

Пример 4.

Филаменты диаметром 14 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающими средством следующего состава (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- 1,2-эпоксигексадекан (1) 21%,

- простой бутан-1,4-диолдиглицидиловый эфир (2) 26%,

-
3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (8) 37%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламино
(4) 3%,

- пропиленкарбонат 3%,

Добавка:

- гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (9) 10%.

Эти филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в течение 2400 секунд в форме слоистых волокон, имеющих приблизительную массу 13 кг. Таким образом собранные волокна не подвергают термообработке.

Из этих волокон, легко извлекающихся из полученных намоток, изготавливают композитные пластины таким же образом, как в примере 2, затем термообработывают. Механические свойства этих пластин, измеренные в тех же условиях, что и в примере 2, представлены в таблице II.

Пример 5.

Филаменты диаметром 9 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающим средством следующего состава (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- 1,2-эпоксигексадекан (1) 15%,

- простой бутан-1,4-диолдиглицидиловый эфир (2) 24%,

-
3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (8) 30%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламино
(4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (5) в качестве связывающего агента 5%,

-
гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (9) 9%,

- альфа,

омега-глицидоксипропилтриметоксисилан в качестве пленкообразующего агента (10) 10%,

- этиленгликольадипат в качестве текстильного агента (11) 4%.

Эта композиция имеет вязкость 36 сП при 25°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в течение 1200 секунд в форме слоев, имеющих приблизительную массу 4,3 кг, затем слои нагревают при 160°C в течение 180 минут.

Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении, как в примере 1 (таблица I).

Устойчивость к истиранию волокон также измеряют, как в примере 2. Количество волокон в массе по окончании испытания составляет величину порядка 100 мг на 1 кг волокна.

Пример 6.

Филаменты диаметром 14 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающим средством следующего состава (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- простой крезилглицидиловый эфир (6) 22%,

- простой

циклогександиметанолдвиниловый эфир (12) 25%,

- эпоксициклогександиметанолдвиниловый эфир (13) 35%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламино
(4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%,

-
гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (9) 5%.

Эта композиция имеет вязкость 84 сП при 20°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в течение 2400 секунд в форме слоистых волокон, имеющих приблизительную массу 13 кг, затем нагревают при 160°C в течение 180 минут. Затем, как в примере 1 (таблица I), измеряют прочность и устойчивость к разрыву при растяжении волокон.

Устойчивость к истиранию волокон также определяют, как в примере 2. Количество волокон в массе, взвешиваемое по окончании испытания, порядка 5,8 мг на 1 кг волокна.

Из таким образом полученных волокон изготавливают композиционные плиты, как в примере 1. Механические свойства этих плит, определенные, как в примере 1, представлены в сравнительной таблице II.

Пример 7.

Получаемые согласно изобретению филаменты покрывают смазывающей композицией следующего состава (массовые проценты):

- простой

циклогександиметанолдиглицидиловый эфир (14) 35%,

- простой крезилглицидиловый эфир (6) 27%.

Составляющие базисной системы с молекулярной массой выше 750:

- гидроксированный эпоксициклогександиметанолдиглицидиловый эфир (15) 25%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:
- комплекс трифторида бора с этиламинном (4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%.

Эта композиция имеет вязкость 186 сП при 25°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в форме слоистых волокон, имеющих приблизительную массу 17 кг, затем слоистые волокна нагревают при 160 °C в течение 240 минут. Прочность и устойчивость к разрыву при растяжении волокон затем определяют, как в примере 1 (таблица I).

Пример 8.

Смазывающая композиция согласно изобретению имеет следующий состав (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

-
3,4-эпоксидциклогексилметил-3,4-эпоксидциклогексанкарбоксилат очищенный (16) 35%,
- простой крезилглицидиловый эфир (6) 25%,
- простой

циклогександиметанолдиглицидиловый эфир (14) 10%,
- Σ -капролактон-трил (17) 15%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламинном (4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 12%.

Эта смазывающая композиция имеет вязкость 92 сП при 20°C.

Пример 9.

Смазывающая композиция согласно изобретению имеет следующий состав (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- простой 2-этилгексилглицидиловый эфир (18) 25%,
- простой

циклогександиметанолдиглицидиловый эфир (14) 35%

Составляющие базисной системы с молекулярной массой выше 750:

- гидроксированный полибутадиев со средней молекулярной массой 1220 (19) 20%.

Инициатор на основе кислоты Льюиса:

- комплекс трифторида бора с этиламинном (4) 3%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 8%,

-
гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (9) 5%,
- изопропилпальмитат в качестве

текстильного агента 4%.

Эта смазывающая композиция имеет вязкость 72 сП при 20°C.

Пример 10.

Филаменты диаметром 14 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающей композицией следующего состава (массовые проценты):

Составляющие базисной системы с

молекулярной массой ниже 750:

- простой триглицидиловый эфир п-аминофенола (20) 35%,
- простой крезилглицидиловый эфир (6) 45%.

5 Инициатор на основе основания Льюиса:

- N-метилдиэтанолламин (21) 4%.

Добавки:

-
гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%,

10 - изопропилпальмитат в качестве текстильного агента 6%.

Эта композиция имеет вязкость 72 сП при 20°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают в течение 240 секунд в форме слоистых волокон, имеющих приблизительную массу 13 кг, затем слоистые волокна нагревают при 140°C в течение 8 часов.

20 Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении, как в примере 1 (таблица I).

Устойчивость к истиранию волокон также определяют, как в примере 2. Количество волокон в массе, взвешиваемое по окончании испытания, менее 1 кг на 1 кг волокна (следы).

25 Пример 11.

Филаменты диаметром 9 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающей композицией следующего состава (массовые проценты):

30 Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- простой триглицидиловый эфир п-аминофенола (20) 35%,
- простой крезилглицидиловый эфир (6) 45%.

35 Инициатор на основе основания Льюиса:

- 2,4,6-тридиметиламинометилфенол (22) 4%.

Добавки:

-
40 гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%,

- изопропилпальмитат в качестве текстильного агента 6%.

Эта композиция имеет вязкость 72 сП при 20°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают и нагревают, как в примере 10.

45 Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении, как в примере 1 (таблица I).

50 Устойчивость к истиранию волокон также определяют, как в примере 2. Количество волокон в массе, взвешиваемое по окончании испытания, менее 1 мг на 1 кг волокна (следы).

55 Пример 12.

Филаменты диаметром 14 микрон, получаемые согласно изобретению, покрывают смазывающей композицией следующего состава (массовые проценты):

60 Составляющие базисной системы с молекулярной массой ниже 750:

- простой триметилпропантриглицидиловый эфир (7) 30%,

- простой бутан-1,4-диолдиглицидиловый эфир (2) 30%,

- 2-этилоксиглицидиловый простой эфир (18) 20%.

Инициатор на основе основания Льюиса:

- 2-пропилимидазол 4%.

Добавки:

-

гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан в качестве связывающего агента (5) 10%,

- изопропилпальмитат в качестве текстильного агента 6%.

Эта композиция имеет вязкость 40 сП при 20°C. Филаменты соединяют в волокна, которые наматывают и нагревают, как в примере 10.

Волокна затем извлекают из намоток для измерения их прочности и их устойчивости к разрыву при растяжении, как в примере 1 (таблица I).

Устойчивость к истиранию волокон также определяют, как в примере 2. Количество волокна в массе, взвешиваемое по окончании испытания, составляет 1 мг на 1 кг волокна.

Сравнительный пример.

Механические характеристики (свойства) композитов, полученных с помощью волокон, которые описаны в примерах 1, 2, 4 и 6, сравнивают с механическими характеристиками композитов, полученных с помощью стандартных волокон, покрытых водным смазывающим средством на основе эмульсии из эпоксидной смолы, силанов и поверхностно-активных агентов, причем эти последние композиты получают таким же образом, как и в примерах 1 и 2, соответственно и механические свойства этих последних композитов, определенные, как в примерах 1 и 2, соответственно представлены в сравнительной таблице II.

В предыдущих примерах наблюдают, что покрытыми смазывающими композицией согласно изобретению волокнами легко манипулировать, термообработаны они или нет, и они имеют хорошие свойства и в отношении предела прочности при растяжении. Замечательным и предпочтительным образом свойства в отношении предела прочности при растяжении волокон, покрытых смазывающей композицией согласно изобретению, лучше после старения, чем таковые, достигаемые перед старением промасленных волокон.

Получаемые согласно изобретению волокна, кроме того, имеют незначительные потери при прокаливании, хорошую устойчивость при истирании и позволяют эффективно усиливать органические и/или неорганические материалы.

Незначительные содержания волокна в массе, получаемые во время испытаний на устойчивость к истиранию волокон (результаты, полученные для композиций, содержащих основания Льюиса, в этом отношении особенно удивительные), и хорошие свойства в отношении предела прочности при растяжении вышеуказанных волокон также позволяют сказать, что получаемые согласно изобретению волокна имеют хорошую целостность. Большинство волокон, которые замаслены и термообработаны, полученных в примерах 1-3, 5-7 и 10-12, на деле особенно пригодны для тканья.

Волокна, покрытые смазывающей композицией согласно изобретению, позволяют получать композиты, обладающие столь же хорошими механическими свойствами, как и композиты, полученные из

волокон, покрытых традиционными водными смазывающими средствами. Более того, покрытые смазывающей композицией согласно изобретению без термообработки волокна могут легко пропитываться усиливаемыми материалами и позволяющие получать композиты, обладающие некоторыми улучшенными механическими свойствами (такими, как устойчивость к усилию среза).

Следует также заметить, что полученные волокна дают хорошие результаты при структурировании.

Наконец, наблюдают, что свойства волокон, покрытых смазывающей композицией согласно изобретению, включающей основание Льюиса, лучше, чем волокна, покрытые смазывающей композицией согласно изобретению, содержащей кислоту Льюиса, при более незначительных потерях при прокаливании.

Стекловолокна согласно изобретению могут служить для различных применений, например для применений в текстильной промышленности, таких как изготовление основ путем навивки, или непосредственно для применений с целью усиления, таких как усиление органических материалов (например, пластмасс) или неорганических материалов (например, цемента), для получения композитных продуктов.

(1) Выпускаемый в продажу фирмой Union Carbide под названием "UVR 6216".

(2) Выпускаемый в продажу фирмой Shell под названием "Heloxy 67".

(3) Выпускаемый в продажу фирмой Ciba Geigy под названием "Araldite GY 250".

(4) Выпускаемый в продажу фирмой Ciba Geigy под названием "HT 973".

(5) Выпускаемый в продажу фирмой OS1 под названием "Silquest A174".

(6) Выпускаемый в продажу фирмой Shell под названием "Heloxy 62".

(7) Выпускаемый в продажу фирмой Shell под названием "Heloxy 5048".

(8) Выпускаемый в продажу фирмой Union Carbide под названием "UVR 6110".

(9) Выпускаемый в продажу фирмой OS1 под названием "Silquest A187".

(10) Выпускаемый в продажу фирмой Goldschmidt под названием "Tegomer Si 2130".

(11) Выпускаемый в продажу фирмой DSM под названием "Uraplast S 5672".

(12) Выпускаемый в продажу фирмой International Speciality Products под названием "C.H.V.E.".

(13) Выпускаемый в продажу фирмой Union Chimique Belge под названием "Ebecryl 3605".

(14) Выпускаемый в продажу фирмой Shell под названием "Heloxy 107".

(15) Выпускаемый в продажу фирмой Elf Atochem под названием "Poly Bd 600".

(16) Выпускаемый в продажу фирмой Union Carbide под названием "UVR 6105".

(17) Выпускаемый в продажу фирмой Union Carbide под названием "Tone 0305".

(18) Выпускаемый в продажу фирмой Shell под названием "Heloxy 116".

(19) Выпускаемый в продажу фирмой Elf Atochem под названием "Poly Bd R 20 LM".

(20) Выпускаемый в продажу фирмой Ciba Geigy под названием "Araldite MY 500".

(21) Выпускаемый в продажу фирмой MERCK.

(22) Выпускаемый в продажу фирмой PROTEX под названием "Actiron NX3".

(23) Выпускаемый в продажу фирмой PROTEX под названием "Actiron NXY 60".

Формула изобретения:

1. Смазывающая композиция, образованная раствором с вязкостью ниже или равной 400 сП, содержащая менее 5 мас.% растворителя и включающая по крайней мере одну базисную термически полимеризуемую и/или поперечно сшиваемую систему, причем вышеуказанная базисная система содержит по крайней мере 60 мас. % одной или нескольких составляющих с молекулярной массой ниже 750, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию, отличающаяся тем, что она включает, кроме того, термический инициатор на основе кислоты или основания Льюиса.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что базисная система включает одну или несколько составляющих, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию и/или реакционноспособную гидроксильную функцию, и/или реакционноспособную функцию простого винилового эфира.

3. Композиция по любому из п.1 или 2, отличающаяся тем, что она включает, кроме того, по крайней мере один связывающий агент в количествах 0 - 20 мас. %.

4. Композиция по любому из пп.1 - 3, отличающаяся тем, что она включает, кроме того, по крайней мере один пленкообразующий агент в количестве 0 - 15 мас. %.

5. Композиция по любому из пп.1 - 4, отличающаяся тем, что она включает, кроме того, по крайней мере один текстильный агент в количествах 0 - 15 мас. %.

6. Способ получения промасленных стекловолокон, в соответствии с которым вытягивают множество струек из расплавленного стекла, вытекающих через множество отверстий, расположенных в основании одной или нескольких фильер, в форме одного или нескольких слоев непрерывных филаментов, затем соединяют филаменты в одно или несколько волокон, которые собирают на движущейся основе, причем названный способ заключается в нанесении на поверхность филаментов во время вытягивания и перед соединением филаментов в волокна смазывающей композиции, образованной раствором с вязкостью ниже или равной 400 сП,

содержащим менее 5 мас.% растворителя и включающим по крайней мере одну базисную термически полимеризуемую и/или поперечно сшиваемую систему, причем вышеуказанная базисная система содержит по крайней мере 60 мас.% одной или нескольких составляющих с молекулярной массой ниже 750, содержащих по крайней мере одну реакционноспособную эпоксидную функцию, отличающийся тем, что смазывающую композицию подвергают термообработке в присутствии по крайней мере одного термического инициатора на основе кислоты или основания Льюиса во время или после сбора волокон, покрытых вышеуказанной композицией.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что волокна собирают в форме намоток на вращающейся основе, причем угол перевивки намоток по крайней мере равен 1,5.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что промасленные волокна, получаемые после соединения филаментов, наносят с помощью устройства, служащего также для вытягивания, на поверхность сбора, перемещающуюся поперек направлению наносимых волокон для получения слоя перемешанных непрерывных волокон.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что промасленные волокна, получаемые после соединения филаментов, разрезают перед сбором с помощью устройства, служащего также для их вытягивания.

10. Способ по любому из пп.6 - 9, отличающийся тем, что собранные промасленные волокна вводят в контакт с усиливаемым органическим материалом, перед тем как подвергать всю совокупность термообработке для получения композита.

11. Промасленные стекловолокон, отличающиеся тем, что филаменты, которые их образуют, равномерно покрыты смазывающей, не подвергнутой полимеризации и поперечно не сшитой композицией по любому из пп.1 - 5.

12. Промасленные стекловолокон, отличающиеся тем, что филаменты, которые их образуют, равномерно покрыты смазывающей, подвергнутой полимеризации и/или поперечной сшивке композицией, причем вышеуказанные волокна получают по п.6.

13. Композит, включающий по крайней мере один органический и/или неорганический материал и промасленные волокна, отличающийся тем, что он содержит по крайней мере промасленные волокна по любому из п.11 или 12.

55

60

Т а б л и ц а I

Пример	1	3	5	6	7	10	11	12
Титр (дицетикс)	320	84	71	318	317	318	320	321
Потери при прокаливании (%)	1,03	0,66	0,59	0,70	0,85	0,47	0,40	0,62
Устойчивость к разрыву при растяжении (кгс)	13,3	3,6	2,7	11,5	16,7	18,7	15,9	17,9
σ	(1,1)	(0,2)	(0,4)	(0,9)	(2,1)	(0,8)	(0,9)	(0,6)
Прочность (г/текс)	41,6	43,2	38,5	36,2	52,8	59,1	49,7	55,3
σ	(3,6)	(1,9)	(6,0)	(2,8)	(6,7)	(2,6)	(2,9)	(1,8)

Т а б л и ц а II

Пример	1	2	4	6	сравн.	сравн.
Содержание стекла (%)	67,2	68,7	66,0	66,0	66,5	67,3
Используемая смола	сложный полиэфир	эпоксид	эпоксид	сложный полиэфир	сложный полиэфир	эпоксид
Предел прочности при изгибе (МПа)						
до старения	1224	1004	1111	1236	-	-
σ	(46)	(32)	(49)	(62)	-	-
после старения	588	869	780	750	-	-
σ	(9)	(31)	(33)	(18)	-	-
Предел прочности при изгибе для 100% стекла (МПа)						
до старения	2746	1929	2263	2567	2440	2280
σ	(92)	(65)	(99)	(129)	(70)	(40)
после старения	1189	1669	1588	1558	1370	1400
σ	(19)	(59)	(66)	(38)	(40)	(20)
Предел прочности при усилении среза (МПа)						
до старения	63,6	64,1	81,9	67,5	56,5	69,5
σ	(1,1)	(0,6)	(1,1)	(1,1)	(1,0)	(1,0)
после старения	-	53,3	56,7	37,1	25,0	40,0
σ	-	(0,8)	(1,5)	(0,5)	(0,5)	(0,4)