



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 5.8.627
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1981
Patent meddelat

(51) Kv.kk.³/Int.Cl.³ C 03 C 25/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentsökning	781541
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.05.78
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	03.07.74
(41) Tulit julkaistuksi — Blivit offentlig	16.05.78
(44) Nähtäväläpänön ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.11.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	03.07.73
Englanti-England(GB) 31657/73	

- (71) Pilkington Brothers Limited, Prescot Road, St. Helens, Lancashire
WAL0 3TT, Englanti-England(GB)
- (72) David Ralph Cockram, Wigan, Lancashire, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sementtituotteissa vahvikkeena käytettäväksi tarkoitettut lasikuidut -
Glasfibrer avsedda att användas såsom förstärkning i cementprodukter
- (62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 2042/74 (patentti 57739) -
Avdelad från ansökan 2042/74 (patent 57739)

Keksinnön kohteena on sementtituotteissa vahvikkeena käytettäväksi tarkoitettut lasikuidut, jotka on päällystetty suoja-
materiaalin käsittävällä koostumuksella, jotta estettäisiin lasi-
kuitujen turmeltuminen, kun ne on sisällytetty sementtituotteisiin.
Normaalin Portland-sementin pääasiallisesti kalsiumhydroksidin läsnäolosta johtuvassa alkalisisä ympäristössä kuidut, jotka koostuvat yleisesti saatavissa olevista lasikoostumuksista, kuten esimerkiksi yleisesti E-lasina tunnetusta koostumuksesta, syöpyvät nopeasti ja heikkenevät, niin että sementille lasikuitujen avulla aikaansaatu lisälujuus menetetään nopeasti.

On ehdotettu erilaisia alkalinkestäviä lasikoostumuksia, jotka säilyttävät lujuutensa paremmin sementissä.

GB-patenttijulkaisussa 1 200 732 (National Research Development Corporation) on esitetty yhdistettyä kuitu-sementtituotetta, joka käsittää kuituista vahvikemateriaalia jaettuna läpikotaisin sementtimatriisiin, jossa vahvikemateriaali on ensisijaisesti lasia, jolla sinänsä on sellainen alkalinkestävyys, että koestettuna hiotun kuidun muodossa, jonka pituus on 6,35 cm ja halkaisija $1,02 - 2,54 \times 10^{-3}$ cm, mainitun kuidun vetolujuus on vähintään $7\ 000\ \text{kg/cm}^2$ sen jälkeen, kun sitä on käsitelty kyllästetyllä Ca(OH)_2 :n vesiliuoksella 100°C :ssa neljä tuntia ja sen jälkeen pesy peräkkäisesti ympäristön lämpötilassa vedellä, sen jälkeen 1-%:isella kloorivetyhapon vesiliuoksella yhden minuutin ajan, vedellä, asetonilla ja sen jälkeen kuivattu, jolloin mainitulle kuitulle ei tapahdu tämän kokeen aikana 10 % suurempaa halkaisijan pienenemistä.

GB-patenttijulkaisussa 1 243 972 (N.R.D.C.) on esitetty yhdistettyjä kuitu/sementtituotteita, joissa lasi sisältää vähintään 65 paino-% SiO_2 ja vähintään 10 paino-% ZrO_2 . GB-patenttijulkaisussa 1 243 973 (N.R.D.C.) on esitetty alkalinkestäviä lasikuituja, jotka perustuvat lasiin, joka sisältää 65-80 paino-% SiO_2 , 10-20 paino-% ZrO_2 ja 10-20 paino-% verkkorakennetta muuttavaa ainetta, joka on alkalimetallioksidia, maa-alkalimetallioksidia tai sinkkioksidia, mainitun lasin ollessa sellaista, jolla on edellä esitetty vetolujuus.

Muista koostumuksia alkalinkestävien lasikuitujen muodostamiseksi on esitetty GB-patenttijulkaisussa 1 290 528 ja GB-patenttihakemuksessa 51177/71. GB-patentissa 1 290 528 on esitetty lasikoostumuksia lasikuitujen muodostamiseksi, jotka ovat tarkoitettut sisällytettäväksi vahvikkeeksi sementtituotteisiin ja jotka sisältävät

SiO_2	62-75 mooli-%
ZrO_2	7-11 mooli-%
R_2O	13-23 mooli-%
$\text{R}'\text{O}$	1-10 mooli-%
Al_2O_3	0-4 mooli-%
B_2O_3	0-6 mooli-%
Fe_2O_3	0-5 mooli-%
CaF_2	0-2 mooli-%
TiO_2	0-4 mooli-%

jossa luettelossa R_2O tarkoittaa Na_2O , josta enintään 2 mooli-% voi olla korvattu Li_2O :lla, ja $R'O$ on maa-alkalimetallioksidi, sinkkioksidi (ZnO) tai mangaanioksidi (MnO), jolloin mahdollisesti jäljellä oleva osa koostumuksesta koostuu muista yhteensopivista aineksista.

GB-patenttihakemuksessa 51177/71 haetaan patenttisuojaa lasikoostumuksille, jotka on tarkoitettu käytettäväksi alkalinkestävien, jatkuvasti vedettyjen lasikuitujen valmistuksessa, jotka kuidut sisältävät oksidipohjalta laskettuna:

SiO_2	67-82 mooli-%
ZrO_2	7-10 mooli-%
R_2O	9-22,5 mooli-%
F_2	3-9 mooli-%
Al_2O_3	0-5 mooli-%
(laskettu $AlO_{1,5}$:na)	

jossa luettelossa $R = Na$, josta enintään 5 mooli-% voi olla korvattu litiumilla tai kaliumilla, ja fluoria on sisällytetty korvaamaan happea yhdessä tai useammassa oksidissa, jolloin summan $SiO_2 + ZrO_2 + AlO_{1,5}$ mooli-%:eina edustama maksimiarvo vaihtelee riippuen ZrO_2 :n pitoisuudesta, vaihdellen siinä tapauksessa, että F_2 on 9 mooli-%, arvosta 89 mooli-%, kun ZrO_2 :n pitoisuus on 7 mooli-%, arvoon 88 mooli-%, kun ZrO_2 :n pitoisuus on 8,5 mooli-%, ja arvoon 87 mooli-%, kun ZrO_2 :n pitoisuus on 10 mooli-%, jolloin mainittu maksimiarvo pienenee vielä viidellä mooli-%:lla koko alueen yli siinä tapauksessa, että $F_2 = 3$ mooli-%.

ZA-patenttijulkaisussa 73/4476 (Owens-Corning Fiberglas Corporation) on esitetty eräs ryhmä alkalinkestäviä laseja ja niistä valmistetut lasikuidut, joiden koostumus on seuraavan taulukon esittämällä alueella

	paino-%	mooli-%
SiO_2	60-62	65-67
CaO	4-6	4,5-6,5
Na_2O	14-15	14,5-16
K_2O	2-3	1-2,5
ZrO_2	10-11	5-6
TiO_2	5,5-8	4,5-6,5

Vaikkakin edellä esitetyissä patenttijulkaisuissa kuvatut alkalinkestävät lasikuidut säilyttävät lujuutensa sementissä paremmin kuin tavallisista lasaista, kuten E-lasista, valmistetut kuidut, tapahtuu kuitenkin asteittaista huononemista pitkän ajan kuluessa.

Valmistettaessa jatkuvasti lasikuituja johonkin tarkoitukseen, on normaalina käytäntönä päällystää yksityiset jatkuvasti vedetyt lasikuidut välittömästi vetämisen jälkeen liimaseoksella, joka aikaansaa mekaanisen suojauksen, ja voiteluaineella kuitujen murtumisen ja kulumisen saamiseksi mahdollisimman vähäiseksi seuraavan käsittelyn aikana, kuten saatettaessa lukuisia yksityisiä kuituja yhteen köyden muodostamiseksi ja kelattaessa köysi puolalle tai rummulle. Sementtimatriisiin sisällytettäviin lasikuituihin aikaisemmin käytetyillä liimakoostumuksilla ei ole ollut oleellista vaikutusta lasin pitkäaikaiseen vastustuskykyyn alkalien syövyttävää vaikutusta vastaan sementissä.

Suojapäällyskoostumuksia on myöskin saatettu lasikuiduille näiden valmistuksen ja käsittelyn eri vaiheissa ja on ehdotettu esimerkiksi furaanihartsin käyttämistä tällaisessa päällysteessä lasikuitumateriaalin alkalinkestokyvyn parantamiseksi materiaalin tekemiseksi sopivaksi käyttämistä varten sementin vahvistamiseksi.

Esillä olevan keksinnön mukaan sementtituotteissa vahvikkeena käytettäväksi tarkoitettut lasikuidut on päällystetty suojamateriaalikoostumuksella, joka sisältää suoja-aineena vähintään yhtä monosyklistä tai polysyklistä aromaattista yhdistettä, jossa on vähintään 3 hydroksyyli ryhmää aromaattisessa renkaassa tai (polysyklisessä yhdisteessä) ainakin yhdessä aromaattisista renkaista, jolloin mainittu ainekoostumus, saatettuna lasikuitusäikeelle, joka sen jälkeen kapseloidaan tavallisen Portland-sementtitahdaksen muodostamaan kappaleeseen, jonka annetaan sen jälkeen kovettua ja pidetään 28 päivää 50°C:ssa, aikaansaa vähintään 10 %:n suuruisen parannuksen säikeen vetolujuudessa verrattuna sellaisen säikeen vetolujuuteen, jota on käsitelty ja koestettu vastaavalla tavalla, mutta käyttämättä mainittua ainekoostumusta.

On huomattu, että tällaisen aromaattisen yhdisteen käyttäminen suoja-aineena liimassa tai muussa päällystysainekokoomuksessa vähentää oleellisesti lasikuitujen lujuuden huononemisnopeutta,

jotka kuidut on sisällytetty sementtituotteisiin, pitkien koestusaikojen kuluessa. Tämä vaikutus on havaittavissa käytettäessä E-lasia olevia kuituja, mutta suurempi etu saavutetaan käytettäessä sellaista lasia, joka on jo oleellisesti alkalinkestävä, so. joka täyttää vetolujuusvaatimuksen, joka on esitetty edellä mainituissa GB-patenttijulkaisuissa 1 200 732, 1 243 972 ja 1 243 973. On suositeltavaa käyttää liimaa tai muuta päällystysainekoostumusta sellaisista alkalinkestävistä lasikoostumuksista valmistettujen lasikuitujen kanssa, jotka on esitetty GB-patenttijulkaisussa 1 290 528 ja GB-patenttihakemuksessa 51177/71, ja joista voidaan valmistaa kuituja tavanomaisissa kuidutuslämpötiloissa, noin 1 320°C:ssa ja sen alapuolella.

Otaksutaan, että sementtituotteisiin sisällytettyjen lasikuitujen lujuuden huononeminen liittyy läheisesti liuosfaasireaktioihin tai prosesseihin lasin pinnalla, joista yhtenä esimerkkinä on kalsiumhydroksidikiteiden saostuminen sementtimatriisissa läsnäolevan kalsiumhydroksidin kyllästetystä liuoksesta lasin ja sementtimatriisin rajapinnalla, ja että päällystysainekoostumuksessa olevan edellä mainitun polyhydroksiaromaattisen yhdisteen yhtenä tehtävänä on ehkäistä tällainen kiteinen muodostus tai vähentää sitä. Tämän vaikutuksen aikaansaamiseksi otaksutaan olevan edullista, että aromaattinen yhdiste on ainakin jossain määrin liukoinen kalsiumhydroksidiliuokseen. Sementtiin sisällytettyjen kuitujen tutkiminen stereomikroskoopilla on myös osoittanut, että niissä kuiduissa, jotka on päällystetty keksinnössä käytetyillä ainekoostumuksilla, on, mikäli sementissä oleva alkali on niitä syövyttänyt, huomattavasti sileämpi syöpymiskuvio, kuin mitä havaittiin kuiduissa, joita ei oltu tällä tavoin päällystetty. Tämä taas saattaa osaltaan myötävaikuttaa päällystettyjen kuitujen säilyttämään suurempaan lujuuteen.

Polyhydroksiaromaattinen yhdiste on päällystysainekoostumuksessa edullisesti liuoksena nestemäisessä kantaja-aineessa, joskin se vaihtoehtoisesti voi myös olla emulsiona tai hienojakoisena suspensiona tällaisessa aineessa.

Aromaattisten yhdisteiden ryhmiä, jotka on todettu sopiviksi käytettäväksi suoja-aineina esillä olevassa keksinnössä, ovat:

(a) Monosykliset aromaattiset 6-rengasyhdisteet, joissa on vähintään 3 hydroksiryhmää substituotuna renkaassa, so.

1,2,3-trihydroksibentseeni (pyrogalloli)

1,2,4-trihydroksibentseeni (hydroksihydrokinoni)

1,3,5-trihydroksibentseeni (floroglusinoli)

(b) Monosykliset aromaattiset 6-rengasyhdisteet, joissa on vähintään 3 hydroksyyliiryhmää ja vähintään yksi muu ryhmä substituotuna renkaassa sekä näiden karboksyylihapposuolat ja -esterit, esim.

2,4,6-trihydroksibentsaldehydi

2,3,4-trihydroksiasetofenoni

2,4,6-trihydroksiasetofenoni

tetrahydroksi-p-kinonidihydraatti

2,3,4-trihydroksibentsoehappo

3,4,5-trihydroksibentsoehappo (gallushappo)

propyyliigallaatti

2,4,6-trihydroksibentsoehappo

(c) Tuotteet, jotka on saatu hapettamalla ryhmien (a) ja (b) yhdisteitä alkalisisä liuoksessa, esim.

pyrogallolin ammoniumhapetussuola

gallushapon ammoniumhapetussuola

(d) Hetero-monosyklinen aromaattinen 6-rengasyhdiste, jossa on vähintään kaksi typpiatomia renkaassa ja vähintään kolme hydroksyyliiryhmää substituentteina renkaassa, esim.

2,4,6-trihydroksipyrimidiini (barbituurihappo)

(e) Polysyklinen aromaattinen hiilivety, jossa on vähintään kolme hydroksyyliiryhmää substituotuna yhteen yksityiseen 6-jäsentä käsittävään renkaaseen, esim.

purpurogalliini

1,2,4-trihydroksiantrakiniini (purpuriini)

2,4,6-trihydroksibentsofenoni

tanniinihappo

luonnossa esiintyvät kasvitanniinit.

Monet luonnosta saatavat kasviuutteet sisältävät kemiallisia yhdisteitä, joilla on edellä esitetty rakenne, ja niitä voidaan käyttää suojamateriaalina tämän keksinnön mukaisesti päälly-

tysainekoostumuksissa, esim. kvebratshokaarauute, kastanjapähkinäuute, sumakkiuute, viinirypäletanniiniuute, mimosauute sekä muut aineet, jotka kuuluvat luonnossa esiintyvien kasvitanniinien yleiseen ryhmään.

Valittaessa suoja-aine edellä yleisesti sopiviksi esitettyjen aromaattisten yhdisteryhmien joukosta, on huolehdittava siitä, että molekyylissä ei ole sellaisia substituenttiryhmiä, jotka siinä määrin vaikuttavat kolmen hydroksyyliiryhmän aikaansaamaa lasikuitujen huononemisen vähenemistä vastaan, että ne tekevät yhdisteen sopimattomaksi käyttöä varten. Valittaessa yhdisteitä käyttöä varten, on tämän vuoksi välttämätöntä suorittaa vertailevia valintakokeita, milloin substituenttiryhmiä on läsnä, sen seikan takaamiseksi, että nämä substituentit eivät heikennä suojavaikutusta siinä määrin, että lasikuitujen huonontumisnopeus ei vähene huomattavasti.

On ymmärrettävä, että edellä lueteltujen polyhydroksiaromaattisten yhdisteiden voidaan odottaa reagoivan alkalien kanssa, esim. sementissä olevan kalsiumhydroksidin kanssa, niiden fenolisen luonteen vuoksi. Lisäksi eräät luetellut yhdisteet, kuten pyrogalloli, hapettuvat ilman vaikutuksesta niiden ollessa liuotettuna alkaliseen liuokseen. Tämän vuoksi ei ole odotettavissa, että aromaattiset yhdisteet säilyttävät alkuperäisen koostumuksensa päällystettyjen kuitujen ollessa sisällytettynä sementtiin. Pyrogallolin ja gallushapon ammoniakki-liuosten atmosfäärillä hapetusella saatujen tuotteiden (tuoteryhmä (c) edellä) on todettu olevan tehokkaita suoja-aineina, mikä osoittaa sitä, että tällaiset koostumuksen muutokset eivät vaikuta aineen suojausaktiiviteettiin.

Päällystysainekoostumuksessa tarvittava suoja-aineen pitoisuus on riippuvainen monista muuttujista eikä voida sanoa tarkkoja rajoja, jotka sulkevat sisäänsä kaikki muuttujat. Tärkeimmät tekijät, jotka on otettava huomioon määrättäessä suoja-aineen määrä päällystysainekoostumuksessa, ovat seuraavat:

- (a) suoja-aineen liukoisuus käytettyyn kantaja-aineeseen,
- (b) suoja-aineen liukoisuus kalsiumhydroksidiliuokseen, sekä tähän liittyneenä kysymyksessä olevan yhdisteen tehokkuus, jonka yhdisteen katsotaan vähentävän lasikuitujen huonontumisnopeutta sementtimatriisissa. Yhdiste, jolla on suuri teho ja samalla alhai-

nen liukoisuus kalsiumhydroksidiliuokseen, voi olla yhtä tehokas samana pitoisuutena kuin yhdiste, jonka teho on alhainen, mutta jonka liukoisuus kalsiumhydroksidiliuokseen on suuri,

(c) käytetyn suoja-aineen hinta. Saattaa olla taloudellisesti toivottavampaa käyttää vähemmän tehokkaampaa kallista yhdistettä kuin suuri määrä vähemmän tehokasta kalvempaa yhdistettä,

(d) kuituun päällystysprosessin aikana tarttuneen päällystysainekoostumuksen määrä, mikä määrää suoja-aineen todellisen määrän, joka on lasikuidun ja sementtimatriisin välisellä rajapinnalla.

Useimmissa tapauksissa päällystysainekoostumus, joka sisältää 5 paino-% suoja-ainetta, on tehokas, ja on epätodennäköistä, että tarvittaisiin päällystysainekoostumusta, joka sisältää enemmän kuin 10 % suoja-ainetta, tai että tällainen olisi taloudellisesti kannattavaa. Kuitenkin sopivassa kantaja-aineessa ja käytettäessä erittäin tehokasta yhdistettä saattaa alle 1 %:n väkevyydet olla mahdollisia. Erästä sopivaa valintakoetta yhdisteiden tehokkuuden toteamiseksi kuvataan jäljempänä yksityiskohtaisemmin esimerkkien avulla. Yhdisteet voidaan asettaa tehokkuusjärjestykseen valintakoessa havaitun prosentuaalisen parannuksen perusteella verrattuna kuituihin, jotka on päällystetty samalla tavalla kuin koestetut kuidut lukuun ottamatta sitä, että päällystysainekoostumuksessa ei ole lainkaan suoja-ainetta. Yhdisteitä, jotka aikaansaavat pienemmän parannukset kuin 10 %, ei katsota sopiviksi käytettäviksi.

Siinä tapauksessa, että ainekoostumus on tarkoitettu saatettavaksi liimaksi kuiduille välittömästi sen jälkeen, kun ne on vedetty sulasta lasiseoksesta, seos sisältää tavallisesti lisäksi kalvonmuodostusainetta ja kytkentäainetta ja on yleensä vesipohjainen. Kalvonmuodostusaine on tällöin yleensä emulsiona vedessä. Kytkentäaine on aine, kuten silaani, joka auttaa liimaseosta pysymään lasikuitujen pinnalla, mahdollisesti muodostaen sidoksia -OH-ryhmien kanssa lasin pinnalla.

Kalvonmuodostusaine voi käsittää luonteeltaan kationista polyvinyylisetaattia, so. polymeeriä, josta vähintään 90 % on yksiköitä, jotka on johdettu vinyylisetaatista, ja johon on sisällytetty polymeroinnin aikana ryhmiä, jotka antavat sille kationisen luonteen happamissa pH-arvoissa. Emulsion särkymisen vaaran välttä-

miseksi voi kalvonmuodostusaine olla vaihtoehtoisesti luonteeltaan ei-ionista polyetyleeniglykolia. Liimakoostumus sisältää edullisesti myös kostutusainetta kalvonmuodostusaineen dispergoitumisen helpottamiseksi vesipitoiseen liimaan.

Siinä tapauksessa, että ainekoostumus on tarkoitettu saatettavaksi päällysteeksi lasikuitujen valmistuksen tai käsittelyn myöhemmässä vaiheessa, so. liimauksen ja yksityisten kuitujen säikeeksi yhdistämisen jälkeen, voi aromaattinen yhdiste olla liuotettuna vedettömään liuottimeen.

Lasikuidut voidaan päällystää lisäsuojapäällysteellä sen jälkeen, kun lasikuidut on päällystetty keksinnön mukaisesti päällystysainekoostumuksella, suojaamaan päällystysainekoostumusta uutautumasta sementtimatriisin kanssa tapahtuvan alkukosketuksen ja sementtimatriisin kovetuksen aikana. Tämä lisäsuojapäällyste voi olla esimerkiksi epoksihartsipolymeeriä, joka voidaan lisätä liuokseksi liuotettuna esimerkiksi asetoniin. Tämän suojapäällysteen otaksutaan vaikuttavan ensisijaisesti päällystetyn kuidun ja määrän sementin välisen alkukosketuksen aikana.

Keksinnön erityisiä suoritusmuotoja selostetaan seuraavassa esimerkin avulla ja viittaamalla oheisiin piirustuksiin, joissa:

kuvio 1 on graafinen esitys sementissä olevien sellaisten lasikuitujen vetolujuuden muuttumisesta ajan mukana, jotka on liimattu kationisilla polyvinyylisetaattiliimakoostumuksilla, jotka sisältävät kolmea erilaista trihydroksiaromaattista yhdistettä, ja käyttäen yksinään kationista polyvinyylisetaattia, kiihdytetyissä vanhenemisolosuhteissa;

kuvio 2 on kuvion 1 kaltainen graafinen esitys, jossa verrataan eri suuria pyrogallolimääriä sisältävien liimakoostumusten vaikutuksia, tällöinkin kiihdytetyissä vanhenemisolosuhteissa;

kuvio 2a on kuvion 2 kaltainen graafinen esitys, jossa verrataan erilaisia pyrogallolimääriä sisältävien liimakoostumusten vaikutuksia vedessä huoneen lämpötilassa varastoiduissa näytteissä;

kuvio 3 on graafinen esitys, joka kuvaa lasikuituja varten tarkoitettussa liimakoostumuksessa käytetyn pyrogallolin vaikutusta lasikuituvahvisteisen sementin iskulujuuteen;

kuvio 4 on kuvion 1 kaltainen graafinen esitys vetolujuuk-

sista, jotka on saatu kahdella koostumukseltaan erilaisella lasikuitulajilla, liimakoostumuksia käyttäen, joissa on tai ei ole pyrogallolia;

kuvio 5 esittää tuloksia, jotka on saatu koestamalla sementtilevyjä, jotka sisältävät lasikuituvahvistuksen, taivutus- ja iskulujuuden osalta niiden oltua sään vaikutuksille alttiina aina 12 kuukauteen asti;

kuvio 6 esittää samantapaisia tuloksia, jotka on saatu koestamalla tällaisia levyjä sen jälkeen, kun ne ovat olleet upotettuna veteen 28°C:ssa aina 12 kuukauteen asti; ja

kuvio 7 kuvaa tuloksia, jotka on saatu samanlaisilla levyillä kiihdytetyn vanhentamisen jälkeen aina kuuteen kuukauteen asti.

Kuten edellä mainittiin, valittaessa aromaattisia yhdisteitä käytettäväksi suoja-aineena, on välttämätöntä suorittaa vertailevia valintakokeita yhdisteiden tehokkuuden selvittämiseksi, erityisesti siinä tapauksessa, että yhdisteet sisältävät muita substituenttiryhmäitä kuin välttämättömät 3 hydroksyyli-ryhmää aromaattisessa renkaassa. Eräs sopiva koe, jota on käytetty tämän keksinnön yhteydessä, käsittää seuraavan menetelmän: jatkuvasti vedettyjen, vesiliimattujen lasikuitujen säie valmistetaan oleellisesti alkaalinkestävästä, sirkoniumoksidia sisältävästä lasista (josta jäljempänä käytetään nimitystä lasi n:o 1), jolla on seuraava koostumus mooliprosenteina:

SiO ₂	69 %
ZrO ₂	9 %
Na ₂ O	15,5 %
CaO	6,5 %

Aromaattisen koe yhdisteen liuosta tai suspensiota nestemäisessä kantaja-aineessa saatetaan säikeelle muodostamaan sille päällysteen. On sopivaa koestaa jokaista aromaattista yhdistettä useamassa kuin yhdessä nestemäisessä kanta-aineessa optimaalisen päällystysjärjestelmän selvittämiseksi kyseiselle yhdisteelle. Päällystämisen jälkeen kapseloidaan jokaisen säikeen keskiosa tavallisen Portland-sementtitahtaan muodostamaan kappaleeseen, jonka annetaan kovettua ja jota pidetään määrätyn ajan, esimerkiksi 28 päivää, korotetussa lämpötilassa, esimerkiksi 50°C:ssa, kiihdytetty-

jen vanhenemisvaikutusten aikaansaamiseksi. Säikeen kapseloidun osan vetolujuus määritetään sen jälkeen kohdistamalla kuormitusta säikeen molempiin päihin.

Seuraavassa taulukossa on esitetty tulokset tällaisten vertailukokeiden sarjasta, jotka suoritettiin lasikuitusäikeille käyttäen 31 erilaista trihydroksiaromaattista yhdistettä kussakin kolmessa erilaisessa päällystysjärjestelmässä sekä vertailun vuoksi säikeille, jotka oli päällystetty yksistään vastaavan päällystysjärjestelmän nestemäisellä kantaja-aineella.

Tulokset on esitetty mitattuina vetolujuuksina MN/m^2 50°C :ssa 28 päivää kestäneen varastoinnin jälkeen sekä prosentuaalisena parannuksena vertailukokeessa mitattuun lukuun nähden. Eri-laisten päällystysjärjestelmien avulla saadut tulokset on esitetty eri sarakkeissa (1) - (5). Kyseiset käytetyt vaihtoehdot päällystysjärjestelmät olivat seuraavat:

(1) Koestettavan aromaattisen yhdisteen 10-%:ista liuosta vedessä, asetonissa tai etanolissa (riippuen yhdisteen sopivasta liukoisuudesta) saatettiin säikeelle ja kuivattiin 50°C :ssa. Epoksihartsin (5 1/2 osaa Epikote 828 ja 1 osa Epikure RTB-kovetinta, joita molempia myy toiminimi Shell Chemicals Ltd) 10-%ista (paino/paino) liuosta kloroformissa saatettiin aluspäällysteelle ja kovetettiin 80°C :ssa 30 minuuttia.

(2) Koestettavan aromaattisen yhdisteen 10-%:ista liuosta polyetyleeniglykolin 3-%:isessä vesiliuoksessa saatettiin säikeelle ja kuivattiin 50°C :ssa. Päällimmäinen epoksihartsipäällyste valmistettiin sen jälkeen kohdassa (1) kuvatulla tavalla.

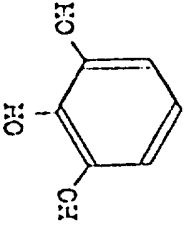
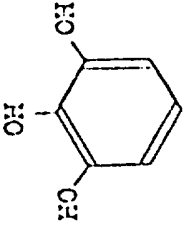
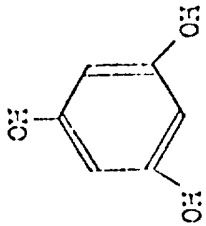
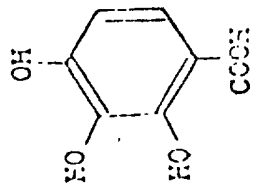
(3) Valmistettiin koestettavan aromaattisen yhdisteen 10-%:inen liuos tunnetussa liimakoostumuksessa, joka käsitti edellä kuvattua luonteeltaan kationista polyvinyliasetaattia, ja tätä koostumusta saatettiin säikeelle ja kovetettiin 115°C :ssa 30 minuuttia.

(4) Joissakin tapauksissa havaittiin koestettavan aromaattisen yhdisteen olevan sopimaton sekoitettavaksi kohdassa (3) käytetyn liimakoostumuksen kanssa. Näissä tapauksissa levitettiin aromaattisen yhdisteen 10-%:ista vesiliuosta säikeelle, kuivattiin 50°C :ssa 30 minuuttia ja sen jälkeen levitettiin päällimmäiseksi päällysteeksi liimakoostumusta.

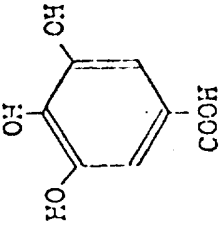
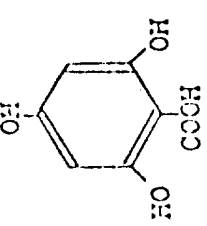
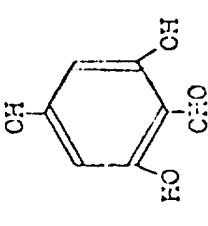
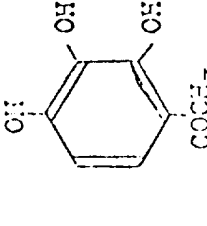
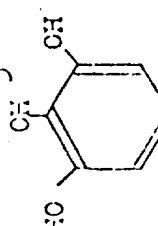
(5) Noudatettiin kohdan (1) järjestelmää lukuun ottamatta sitä, että käytettiin epoksihartin 5-%:ista kloroformiliuosta. Päälystysjärjestelmien edellä olevasta kuvauksesta voidaan nähdä, että joissakin tapauksissa katsottiin välttämättömäksi levittää tilapäinen suojapäälyste päälysteelle, joka sisälsi aromaattista yhdistettä, ennen säikeen kapseloimista sementtiin. Tämä suoritettiin kaikkien erilaisten koestettavien yhdisteiden retention takaamiseksi ja siten aineen lasikuitupinnasta irtoamisen nopeuden kaikkien muiden vaihtelujen estämiseksi kuin sen, jonka määräävät suoja-aineen kemiallinen luonne ja fysikaaliset ominaisuudet kokeen aikana. Tämä tilapäinen päällimmäinen päälyste esti suoja-aineen kaiken ulosuuttautumisen alussa, mutta ei vaikuttanut esteenä huononemisen nopeuden kiihdytetyssä koestuksessa sen jälkeen, kun sementti oli kovettunut.

Taulukossa on esitetty jokaisessa esimerkissä aineen nimi ja, milloin se on käytännöllisesti mahdollista, myös kaavat sekä näiden lisäksi kuitujen vetolujuus sen jälkeen, kun kuidut ovat olleet 28 päivää 50°C:ssa tavallisen Portland-sementin muodostamassa möhkäleessä, koestettuna edellä selostetulla tavalla, sekä prosentuaalisen parannuksen verrattuna lasikuituihin, jotka on päälystetty yksinomaan kantaja-aineella.

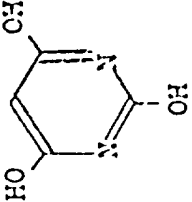
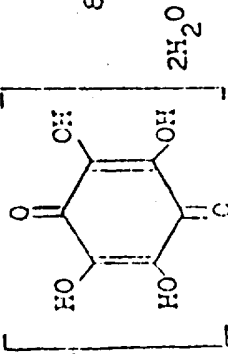
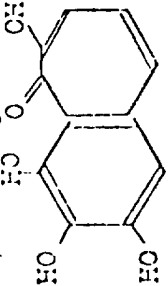
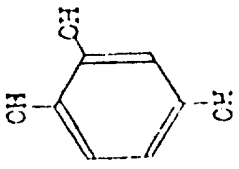
Päällystysjärjestelmät

Esim.	Nimi	Kaava	Vetolujuus	(1) Paran- nus %	Veto- lujuus	(2) Paran- nus %	Veto- lujuus	(3) Paran- nus %	Veto- lujuus	(4) Paran- nus %
0	(Vertailu - ainoas- taan nestemäistä kantaja-ainetta)		700	0	661	0	610	0	610	0
1	1,2,3-trihydroksi- bentseeni (pyrogalloli)		1075	53	1028	55	970	59	834	35
2	pyrogallolin ammo- niuhapetusuola		1174	63	1044	58	973	60		
3	2,4,6-trihydroksi- bentseeni (floroglusinoli)		815	16	737	11	807	28		
4	2,3,4-trihydroksi- bentsseiappo		1091	55	946	23	826	35		

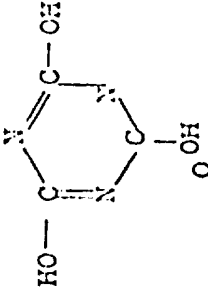
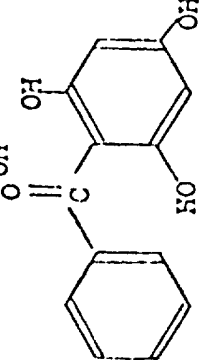
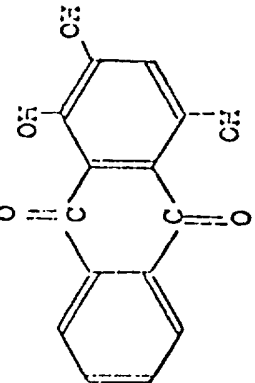
Päälystysjärjestelmät

Esim.	Nimi	Kaava	Veto- lujuus	(1) Par- nus %	Veto- lujuus	(2) Par- nus %	Veto- lujuus	(3) Par- nus %	Veto- lujuus	(4) Par- nus %
5	3,4,5-trihydroksi- bentsoehappo (gallushappo)		864	23	638	-3	669		669	9
6	2,4,6-trihydroksi- bentsoehappo		983	41	842	27	723	18		
7	2,4,6-trihydroksi- bentsaldenyydi		691	-1	792	20	919		919	51
8	2,3,4-trihydroksi- asetofenoni		992	42	801	21	573	-6		
9	propyyli-gallaatti		1084	55	795	20	835		835	37

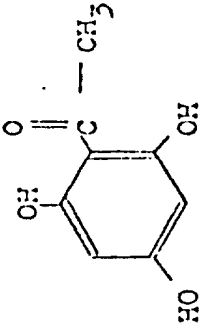
Päälystysjärjestelmät

Esim.	Nimi	Kaava	Veto- (1) lujuus	Paran- nus %	Veto- (2) lujuus	Paran- nus %	Veto- (3) lujuus	Paran- nus %	Veto- (4) lujuus	Paran- nus %
10	2,4,6-trihydroksipyrimidiini (barbituurihappo)		845	21	711	15	530	11		
11	tetrahydroksi-p-kinonidihydraatti		878	25	813	22	831	36		
12	purpurogalliini		1001	43	1025	55			902	50
13	parkkihappo		979	40	964	46	871	43		
14	1,2,4-trihydroksibentseni (hydroksihydrokinoni)		1010	44	1024	55			1116	83

Päällystysjärjestelmät

Esim.	Nimi	Kaava	(1) Veto- lujuus	Paran- nus %	(2) Veto- lujuus	Paran- nus %	(3) Veto- lujuus	Paran- nus %	(4) Veto- lujuus	Paran- nus %
15	1,3,5-trihydroksitri- atsiini (syannuzihappe)		758	8	640	-3	647	6		
16	2,4,6-trihydroksibentso- fenoni		939	34						
17	1,2,4-trihydroksi- antakinoni (purpurini)		940	34						
18	gallushapon ammo- niyhäpetustuoto									
			Veto- lujuus	Paran- nus %	Veto- lujuus	Paran- nus %	Veto- lujuus	Paran- nus %		
			915	31						

PÄÄLLYSTYSJÄRJESTELMÄT

Esim.	Nimi	Käeva	Veto- lujuus	(1) Paran- nus %	Veto- lujuus	(5) Paran- nus %
19	2,4,6-trihydroksiasetofenoni		1063	52		
20	viinirypäletannini		875	25	842	20
21	kastanjaauhe (Harshaw Chemicals Ltd, Glasgow)		1062	52	838	20
22	nestemäinen sumakkiuute (Harshaw)		947	35	901	29
23	nestemäinen taraute (")	luonnon tannineja	870	24	835	19
24	teknillinen parkkihappo, laatu n:o 1 (Harshaw)		1033	48	922	32
25	teknillinen parkkihappo, laatu T (Harshaw)		932	33	795	28
26	teknillinen parkkihappo, laatu XXC (Harshaw)		1011	44	860	25

Päällystysjärjestelmät

Esim.	Nimi	Keava	Veto- lujuus	(1) Parannus %	Veto- lujuus	(5) Parannus %
27	teknillinen parkkihappo, laatu XMS (Harshaw)		1025	46	891	27
28	kuivattu kvebrathojauhe (Harshaw)	luonnon tarniineja	966	41	822	18
29	clarcton-minosajauhe (Harshaw)		936	34	878	26
30	minosaute (neste)		934	33		
31	neogran-uute (neste)		961	37		

Pyrogallolin ja gallushapon ammonium-hapetussuolat (esimerkit 2 ja 18) ovat tuotteita, jotka on saatu liuottamalla pyrogallolia tai gallushappoa veteen niin, että saadaan 10-%:inen (paino/tilavuus) liuos, säätämällä pH arvoon 11 lisäämällä väkevää ammoniak-kiliuosta ja haihduttamalla liuos kuiviin. Näiden tuotteiden tarkkaa rakennetta ei tunneta, mutta niiden otaksutaan säilyttävän lähtöyhdisteiden 3 hydroksyyli-ryhmää, yhdistyneinä NH_4^+ -radikaalien kanssa.

Taulukosta voidaan nähdä, että eri yhdisteiden suhteellinen teho on selvästi osoitettu seulontakokeen avulla, joskin yksityiskohtaisemmat pitemmän ajan kuluessa suoritettut täysmittakaavakokeet ovat välttämättömät kunkin yhdisteen tarkan tehokkuusasteen saamiseksi. Otaksutaan, että syanuurihapolla (esimerkki 15) todettu suhteellisen alhainen teho johtuu siitä, että sen liukoisuus kalsiumhydroksidiliuokseen on suhteellisen alhainen. 10 % pienempi prosentuaalisen parannuksen luku on osoitus siitä, että yhdiste ei ole sopiva käytettäväksi keksinnön mukaisesti.

Yksityiskohtaisemmat kokeet suoritettiin käyttäen edellä olevan taulukon esimerkkien 1, 3 ja 12 yhdisteitä sisällytettynä tavanomaiseen liimakoostumukseen.

Liimakoostumus valmistettiin seuraavista aineksista:

	Paino-%
Luonteeltaan kationista polyvinyyliaasettaattia, nimittäin kopolymeeriä, jonka keskimääräinen molekyyli-paino on 80 000 ja joka on johdettu vinyyliaasetatista ja 2 %:sta 2-dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia, stabiloituna 1 %:lla kationista pinta-aktiivista ainetta, ja jota myy nimellä "National 102-1209" toiminimi National Adhesives and Resins Ltd.	14,0
Pelargonihappo-tetraetyleenipentamiinikondensaattia, joka on tehty liukoiseksi etikkahapolla ja jota Arnold Hoffman myy nimellä AHCO 185 AE	0,02
Kapryylihappo-tetraetyleenipentamiinikondensaattia, joka on tehty liukoiseksi etikkahapolla ja jota Arnold Hoffman myy nimellä AHCO 185 AN	0,01
Polyetyleeniglykolia, jota Union Carbide Corporation myy nimellä "Carbowax 1000"	0,10

γ-aminopropyyliitrietoksisilaania, jota Union Carbide myy nimellä "A 1100 silane"	0,25
Steariinihapon ja tetraetyleenipentamiinin amidikondensaattia, jota myydään nimellä "Cationic X"	0,20
vettä	lopun

Tämän liiman kiinteäainepitoisuus oli 6,5 - 7,0 paino-%.

Tästä liimasta otettiin neljä näytettä. Kolmeen näistä näytteistä lisättiin vastaavasti 10 paino-% pyrogallolia, 10 paino-% floroglusiniolia ja 5 paino-% purpurogalliinia. Neljällä näytteellä päällystettiin sen jälkeen identtisisissä olosuhteissa lasisäikeitä, jotka olivat lasi n:o 1 laatua, so. oleellisesti alkalinkestävää, sirkoniumoksidia sisältävää lasia. Erilaisilla liimanäytteillä päällystettyjä kuitusäikeitä koestettiin edellä kuvatulla tavalla kapseloimalla jokaisen säikeen keskiosa vastaavaan tavallista Portland-sementtitahdasta olevaan kappaleeseen ja määrittämällä kapseloidun osan vetolujuus kohdistamalla kuormitus säikeen molempiin päihin. Näytteiden annettiin kovettua 100 %:n suhteellisessa kosteudessa ja huoneen lämpötilassa 24 tuntia ja sen jälkeen ne upotettiin veteen, jonka lämpötila oli 50°C. Näytteitä koestettiin 24 tunnin kovetuksen jälkeen, so. välittömästi ennen veteen upottamista ja 2, 4, 8 ja 12 viikon vedessäolon jälkeen, mikä käsittely jäljittelee useiden vuosien ajanjaksoja normaalissa lämpötiloissa jatkuvasti kosteissa olosuhteissa, jotka ovat vaikeimmat olosuhteet, mitkä todennäköisesti tulevat esiintymään käytännössä.

Tulokset on esitetty graafisesti oheisten piirustusten kuviossa 1. Käyrä 1 esittää vetolujuuden muuttumista ajan mukana pyrogallolia sisältävällä liimalla päällystetyillä säikeillä, kuvio 2 esittää floroglusiniolia sisältävällä liimalla saatuja tuloksia ja käyrä 3 purpurogalliinia sisältävällä liimalla saatuja tuloksia, kun taas käyrä 4 esittää vertailun vuoksi yksistään tavanomaisella liimalla saatuja tuloksia. Tällöin voidaan nähdä, että pyrogalloli ja purpurogalliini (joka on pyrogallolin hapetustuote) pienensivät lasikuitujen lujuuden huononemista noin 50 %:lla, samalla kun floroglusinioli myös aiheutti huomattavan parannuksen.

Muita samantapaisia kokeita suoritettiin säikeille, jotka oli valmistettu saman lasilaadun kuiduista ja jotka oli liimattu

samanlaisilla ainekoostumuksilla, jotka sisälsivät 0 %, 1 %, 5 % ja 10 % pyrogallolia, saatettuna kuiduille tavanomaista tyyppiä olevan telalevityslaitteen avulla, kun kuidut vedettiin harjauslaitteesta. Tulokset on esitetty graafisesti kuviossa 2. Ne osoittavat, että tavallisella liimalla, ilman pyrogallolia, päällystettyjen lasikuitujen muodostaman säikeen vetolujuus (käyrä 5) pieneni vähän yli 37 % sen alkuperäisestä arvosta kahdeksan viikon kuluttua ja sen jälkeen pysyi oleellisesti vakiona. Liiman sisältäessä 1 %:n pyrogallolia (käyrä 6) oli lujuus alussa hiukan alempi kuin tavallista liimaa käytettäessä, mutta luvut olivat kahden viikon kuluttua sen jälkeen jokaisen jakson jälkeen korkeammat. Suurempi etu voidaan havaita siinä tapauksessa, että liima sisälsi 5 % pyrogallolia (käyrä 7) ja 10 % pyrogallolia (käyrä 8). Alkulujuus oli samanlainen kuin ilman pyrogallolia, mutta pieneneminen ajan mukana oli selvästi paljon vähäisempi. 12 viikon kuluttua oli vetolujuus vielä noin 70 % sen alkuarvosta. Se seikka, että 5 % ja 10 % pyrogallolia käyttämällä saadut käyrät ovat samanlaiset, osoittaa, että todennäköisesti saavutetaan vähän etua suurempien määrien lisäämisellä.

Kuvio 2a kuvaa tuloksia, jotka on saatu samanlaisilla näytteillä kuin ne, joita edellisessä kappaleessa on selostettu, vedessä huoneen lämpötilassa aina 18 kuukauteen asti kestäneen varastoinnin jälkeen. Tässä kokeessa, joka jäljittelee luonnollista vanhenemista hyvin kosteissa olosuhteissa, on lujuudessa tapahtuva huononeminen selvästi paljon pienempi. Käyrät 5a, 6a, 7a ja 8a esittävät tuloksia, jotka on saatu käyttämällä liimakoostumuksessa 0 %, 1 %, 5 % ja 10 % pyrogallolia. Tällöin voidaan nähdä, että 1 % pyrogallolia aikaansai huomattavan parannuksen, kun taas 5 % ja 10 % pyrogallolia tuottivat suuremman ja kestävämmän edun niin, että 18 kuukauden kuluttua kuitujen vetolujuus oli vain niukasti, jos lainkaan, alempi kuin alkukovetuksen jälkeen (24 tuntia 100 %:n suhteellisessa kosteudessa).

Lasikuituvahvisteisen sementin näytteet valmistettiin levyistä, joiden mitat olivat 2 x 1 metri umpimähkäisesti vahvistettuina lasilaadun n:o 1 lasikuiduilla, jolloin eräät levyt käsittivät kuituja, jotka oli liimattu tavallisella liimalla, ja muut käsittivät kuituja, jotka oli liimattu liimalla, joka sisälsi 5 paino-% pyro-

gallolia, jolloin levyt oli muodostettu suihkuttamalla lasikuituja ja sementtiä valupinnalle. Näytteiden iskulujuus koestettiin välittömästi sementtikappaleen kovettumisen jälkeen (1 päivä huoneen lämpötilassa) ja uudestaan viisi tuntia kestäneen nopean vanhenemisen aikaansaamiseksi 120°C:ssa suoritettun höyrykäsittelyn jälkeen. Tulokset on esitetty kuviossa 3, josta nähdään, että näytteillä oli aluksi samanlaiset iskulujuudet, mutta näytteet, jotka oli valmistettu pyrogallolia sisältävällä ainekoostumuksella liimatuista lasikuiduista (käyrä 9a) säilyttivät hyvin paljon suuremman osuuden alkuperäisestä lujuudestaan kiihdytetyn vanhentamisen jälkeen kuin näytteet, jotka oli valmistettu ilman pyrogallolia (käyrä 9b).

Pyrogallolia sisältävien päällystysainekoostumusten vaikutuksen vertaamiseksi eri tyyppisiin alkalia kestäviin lasilaatuihin suoritettiin kokeita säikeille, jotka oli valmistettu lasilaatua n:o 1 olevista lasikuiduista ja lasilaatua n:o 2 olevista lasikuiduista, jonka viimeainitun lasin kokoomus painoprosentteina oli seuraava:

SiO ₂	60,6 %
Al ₂ O ₃	0,5 %
ZrO ₂	10,6 %
Na ₂ O	14,4 %
K ₂ O	2,8 %
TiO ₂	5,8 %
CaO	5,4 %

Säikeitä, jotka oli päällystetty edellä vertailuaineena käytetyllä kationisella polyvinyliasetatiliimakoostumuksella, verrattiin säikeisiin, jotka oli päällystetty samalla liimakoostumuksella, joka sisälsi 5 % pyrogallolia, molempien ollessa kapseloituna sementtikappaleihin, kuten edellä. Tulokset on esitetty graafisesti kuviossa 4, jossa viiva 10 kuvaa lasia n:o 1 käytettäessä ainoastaan liimapäällystettä, viiva 11 kuvaa lasia n:o 1 liiman sisältäessä pyrogallolia, viiva 12 kuvaa lasia n:o 2 käytettäessä vain liimapäällystettä ja viiva 13 kuvaa lasia n:o 2 liiman sisältäessä pyrogallolia. Kussakin tapauksessa pienensi pyrogallolin lisääminen huomattavasti lasikuitujen lujuuden huononemista.

Keksinnön mukaisesti päällystetyillä lasikuiduilla vahvistet-

tujen sementtituotteiden kestävyysominaisuuksien selvittämiseksi valmistettiin levyjä tavallisesta Portland-sementistä käyttäen vahvikkeena 5 paino-% lasilaatua n:o 1 olevaa lasikuitua, kuten edellä on kuvion 3 yhteydessä esitetty, ja saatettiin luonnon sääolosuhteiden alaiseksi 12 kuukauden ajaksi. Näytelevyistä koestettiin murtomoduli (taivutuslujuus) ja iskulujuus, ensin 7 päivää 100 %:n suhteellisessa kosteudessa tapahtuneen alkukovetuksen ja 21 päivää kestäneen ilmassa tapahtuneen kovetuksen jälkeen ja sen jälkeen 2, 6 ja 12 kuukautta kestäneen säälle alttiinaolon jälkeen. Tulokset on esitetty kuviossa 5, jossa viiva 14 esittää yksistään liimakoostumuksella päällystetyillä lasikuiduilla vahvistettujen levyjen murtomodulia, viiva 15 esittää 5 % pyrogallolia sisältävällä ainekoostumuksella liimattujen levyjen murtomodulia, viiva 16 esittää liimalla päällystettyjä kuituja sisältävien levyjen iskulujuutta ja viiva 17 esittää pyrogallolia sisältävällä koostumuksella päällystettyjä kuituja käyttäen valmistettujen levyjen iskulujuutta. Tällöin voidaan nähdä, että luonnon olosuhteissa, ilman kiihdytettyä vanhentamista, oli pyrogallolilla vahvistettuja kuituja sisältävillä levyillä yhtä hyvä tai parempi taivutuslujuus kuin vertailulevyillä vuoden kuluttua eivätkä ne osoittaneet mitään huononemista tässä suhteessa, kun taas iskulujuus säilyi koko ajan oleellisesti suurempana kuin vertailulevyjen.

Samanlaisille levysarjoille suoritettiin murtomodulin ja iskulujuuden määrityksen sen jälkeen, kun ne olivat olleet upotettuna veteen 28°C:ssa aina 12 kuukauteen asti. Tulokset on esitetty graafisesti kuviossa 6. Viivat 18 ja 19 esittävät sellaisten levyjen murtomodulia, jotka on vahvistettu kuiduilla, joiden päällystysainekoostumukset vastaavasti sisälsivät tai eivät sisältäneet pyrogallolia, kun taas viivat 20 ja 21 esittävät iskulujuutta päällystysainekoostumuksen sisältäessä ja vastaavasti sisältämättä pyrogallolia.

Muita kiihdytetyn vanhentamisen kokeita suoritettiin samanlaisille levyille upottamalla ne veteen, jonka lämpötila oli 50°C, aina kuuden kuukauden ajaksi, minkä otaksutaan vastaavan monen vuoden pituista (varmaankin yli 10 vuoden) luonnollista vanhenemista. Vaikutus levyjen iskulujuuteen on esitetty graafisesti kuviossa 7, jossa viiva 22 esittää 5 % pyrogallolia sisältävällä liimakokoomuk-

sella päällystetyillä kuiduilla vahvistettujen levyjen iskulujuutta, ja viiva 23 esittää yksistään liimakostumuksella päällystettyjä kuituja sisältävien levyjen iskulujuutta. Tällöin voidaan nähdä, että parannus iskulujuudessa vertailunäytteeseen verrattuna säilyi hyvin koko koeajan. Iskulujuuden pienenemisnopeus ajan mukana väheni hyvin pieneen arvoon kummankin tyyppisellä levyllä.

Päällystettyjen lasikuitujen sisällyttäminen sementtiseokseen voidaan suorittaa spray-up -menetelmän avulla. Tässä menetelmässä suihkutetaan sementtiliete ja katkotut lasikuidut paperilla päällystetyille imumuotin rei'itetyille pinnalle. Muotti on varustettu sen reunojen ympäri ulottuvilla säädettävillä suojalevyillä, mikä tekee mahdolliseksi valmistaa eri paksuisia levyjä. Sen jälkeen, kun toivottu paksuus on suihkutettu, tasoitetaan yläpinta ja ylimääräinen vesi poistetaan kohdistamalla imua. Levy voidaan peittää ja varastoida siksi, kunnes toivottu kovettumisaika on kulunut, jonka jälkeen levy on valmis käytettäväksi. Lietteen vesi/sementti-suhde valitaan käytetyn sementin luonteen mukaan. Lasikuitumateriaali syötetään roovina katkaisulaitteeseen ja katkaistun materiaalin pirus säädetään muuttamalla terien lukumäärää katkaisulaitteessa. Lasin suhdetta sementtiin kontrolloidaan muuttamalla katkaisulaitteeseen syötettyjen roovien lukumäärää katkaisunopeuden ollessa sama tai muuttamalla katkaisulaitteen nopeutta.

Patenttivaatimukset:

1. Sementtituotteissa vahvikkeena käytettäväksi tarkoitettut lasikuidut, jotka on päällystetty suojamateriaalin käsittävällä koostumuksella, jotta estettäisiin lasikuitujen turmeltuminen, kun ne on sisällytetty sementtituotteisiin, t u n n e t u t siitä, että suoja-aine sisältää vähintään yhtä monosyklistä tai polysyklistä aromaattista yhdistettä, jossa on vähintään kolme hydroksyyli-ryhmää aromaattisessa renkaassa tai vähintään yhdessä aromaattisista renkaista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että ne on muodostettu alkalin kestävästä lasikoostumuksesta, joka sisältää vähintään 5 mooli-% ZrO_2 .

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on liukoinen kalsiumhydroksidiliuokseen.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on monosyklinen 6-jäseninen rengasyhdiste, jonka renkaassa on vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on tuote, joka on saatu hapettamalla alkalisessa liuoksessa monosyklistä 6-jäsenistä rengasyhdistettä, jonka renkaassa on vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on monosyklinen 6-jäseninen rengasyhdiste, jonka renkaassa on vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia ja vähintään yksi muu substituentti tai sen karboksyylihapposuola tai karboksyylihappo.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on tuote, joka on saatu hapettamalla alkalisessa liuoksessa monosyklistä 6-jäsenistä rengasyhdistettä, jonka renkaassa on vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia ja vähintään yksi muu substituentti.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että aromaattinen yhdiste on heteromono-

syklinen 6-jäseninen rengasyhdiste, jonka renkaassa on kaksi typpi-atomia ja vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset lasikuidut, tunnetut siitä, että aromaattinen yhdiste on polysyklinen aromaattinen hiilivety, jonka yhdessä yksittäisessä 6-jäsenisessä renkaassa on vähintään kolme hydroksyyli-substituenttia.

Patentkrav:

1. Glasfibrer, vilka är avsedda att användas såsom förstärkning i cementprodukter och vilka är belagda med en komposition omfattande ett skyddsmaterial för att förhindra att glasfibrerna fördärvas då de är införlivade i cementprodukter, k ä n n e t e c k n a d e därav, att skyddsmaterialet innehåller minst en monocyklisk eller polycyklisk aromatisk förening, vilken har minst tre hydroxylgrupper i den aromatiska ringen eller i en av de aromatiska ringarna.

2. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de är formade av en alkalibeständig glaskomposition innehållande minst 5 mol-% av ZrO_2 .

3. Glasfibrer enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen är löslig i en kalciumhydroxidlösning.

4. Glasfibrer enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres av en 6-ledad ringförening med minst tre hydroxylsubstituent i ringen.

5. Glasfibrer enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres av en produkt, vilken erhållits genom att oxidera i en alkalisk lösning en monocyklisk 6-ledad ringförening med minst tre hydroxylsubstituent i ringen.

6. Glasfibrer enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres av en monocyklisk 6-ledad ringförening med minst tre hydroxylsubstituent och minst en annan substituent i ringen, eller ett karboxylsyrasalt eller en karboxylsyra.

7. Glasfibrer enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres av en produkt, vilken erhållits genom att oxidera i en alkalisk lösning en monocyklisk 6-ledad ringförening med minst tre hydroxylsubstituent och minst en annan substituent i ringen.

8. Glasfibrer enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres

av en heteromonocyklisk 6-ledad ringförening med två kväveatomer och minst tre hydroxylsubstituenten i ringen.

9. Glasfiber enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e - t e c k n a d e därav, att den aromatiska föreningen utgöres av ett polycykliskt aromatiskt kolväte med minst tre hydroxylsubstituenten i en enskild 6-ledad ring.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-

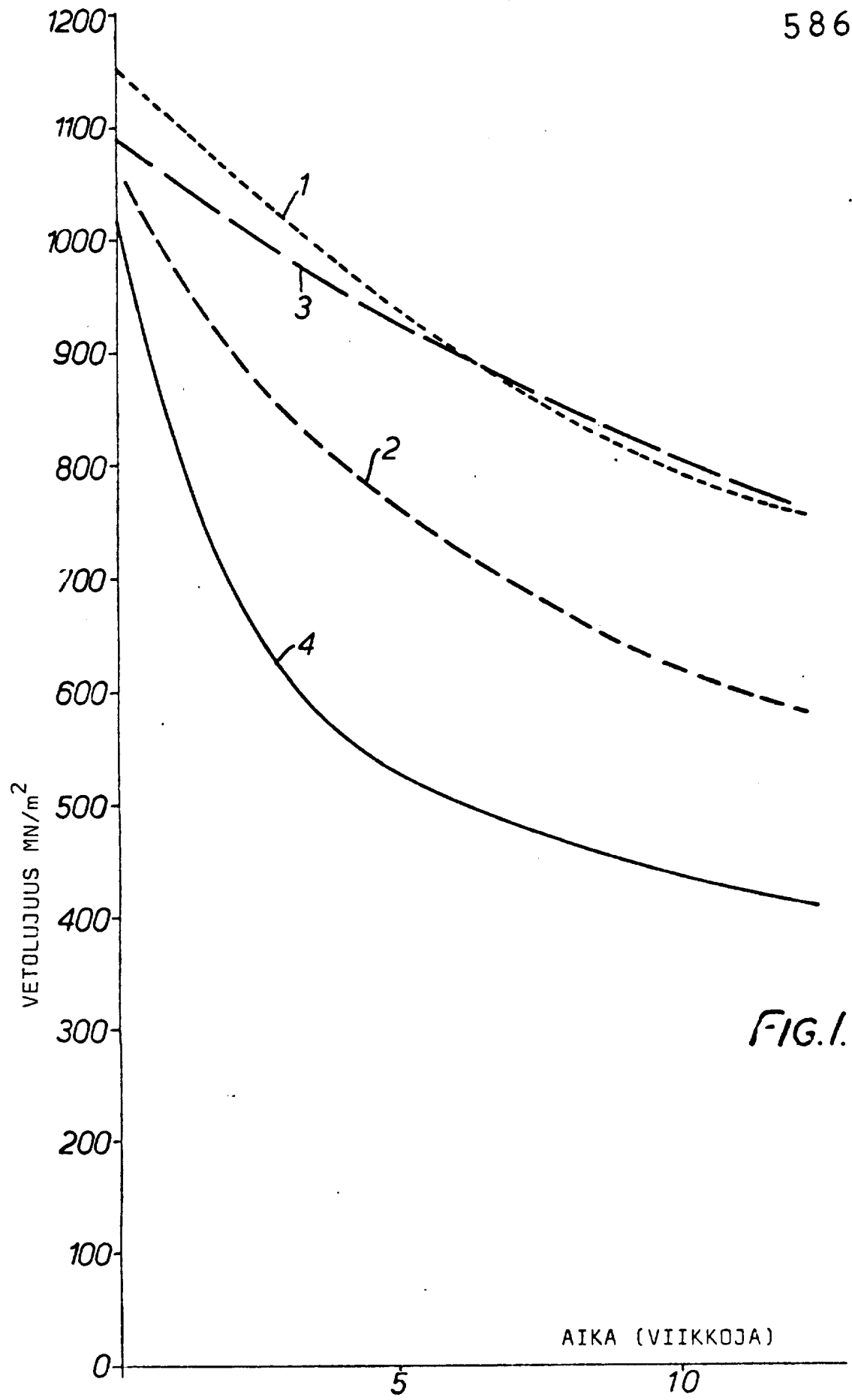


FIG. 1.

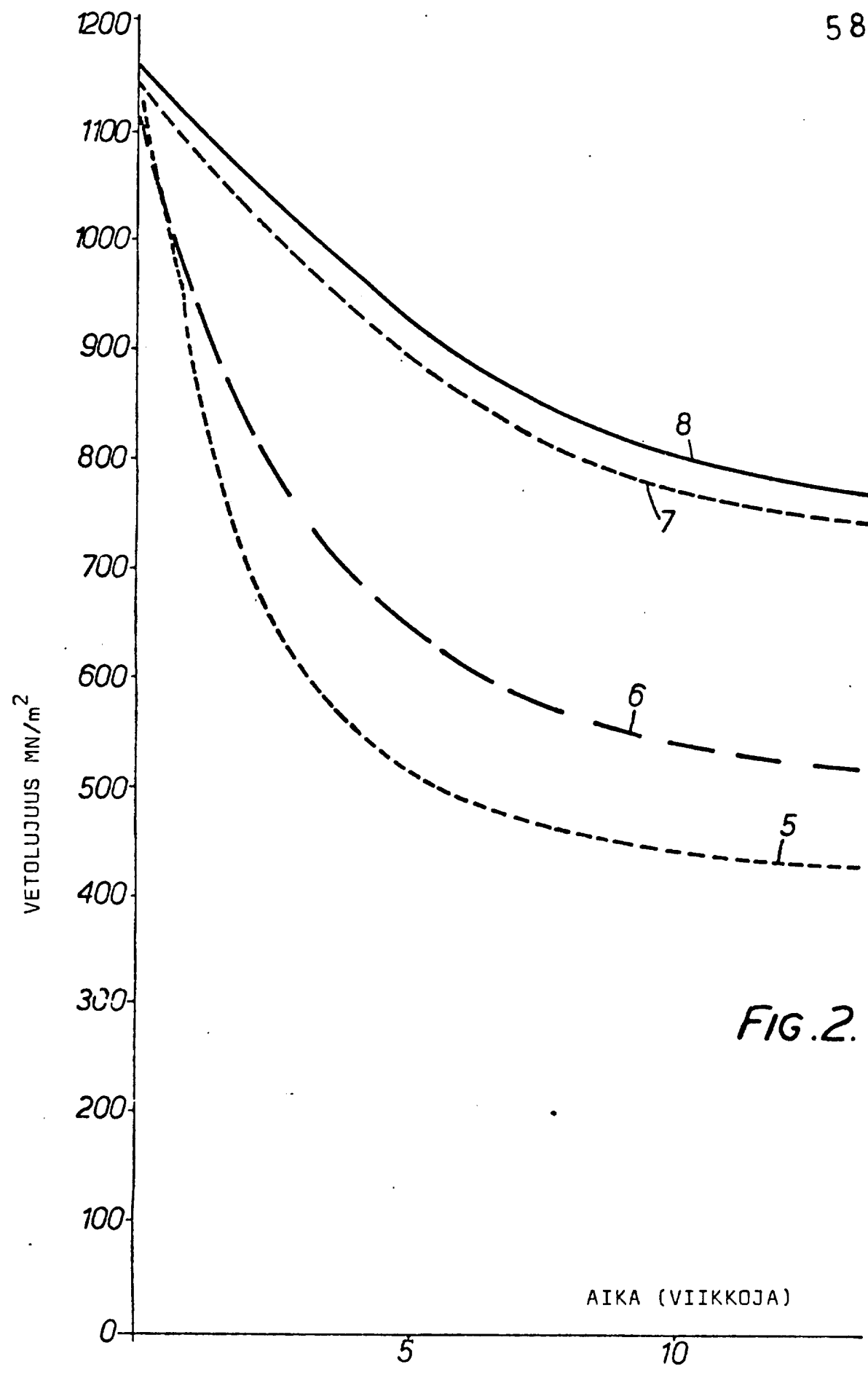


FIG. 2.

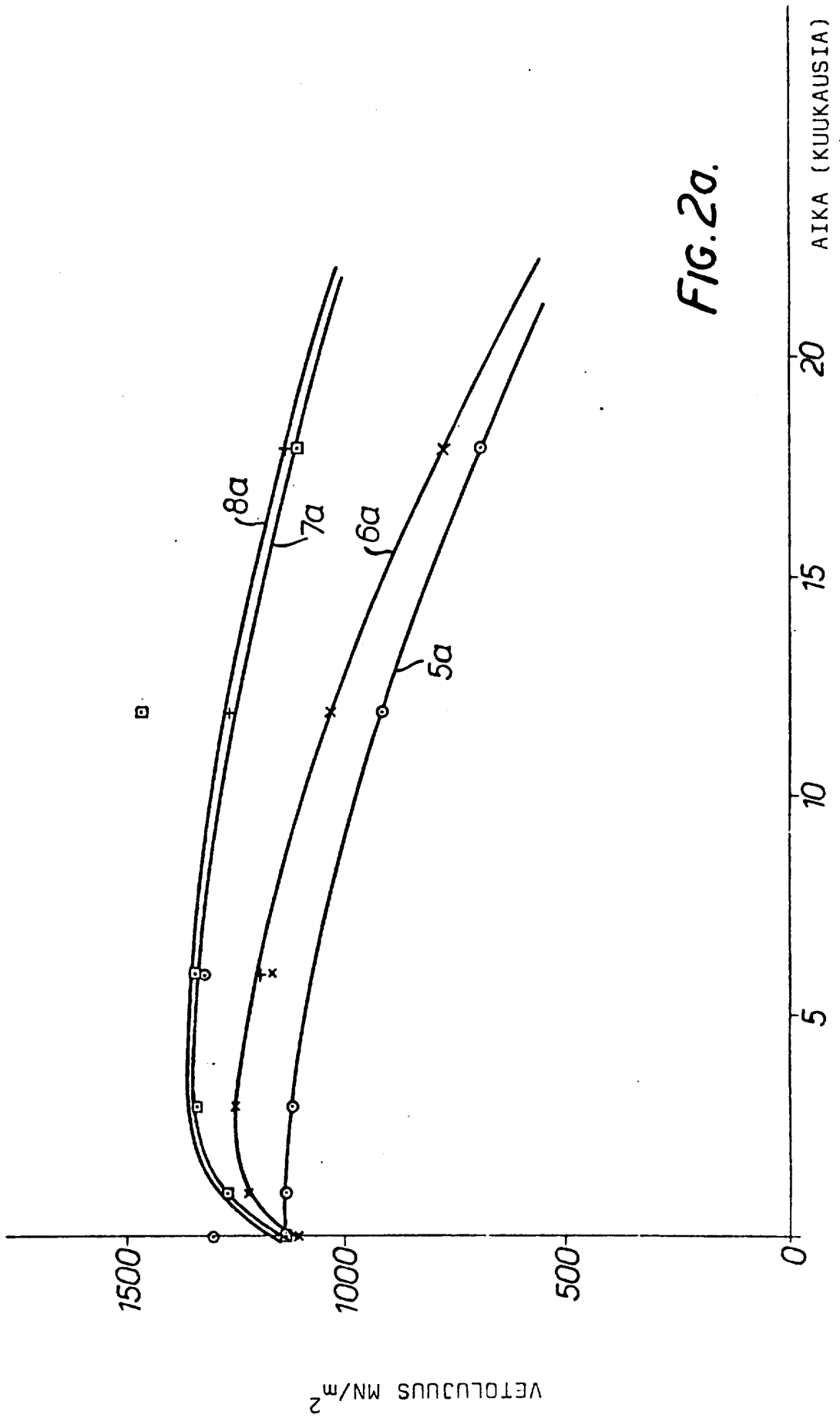


FIG. 2a.

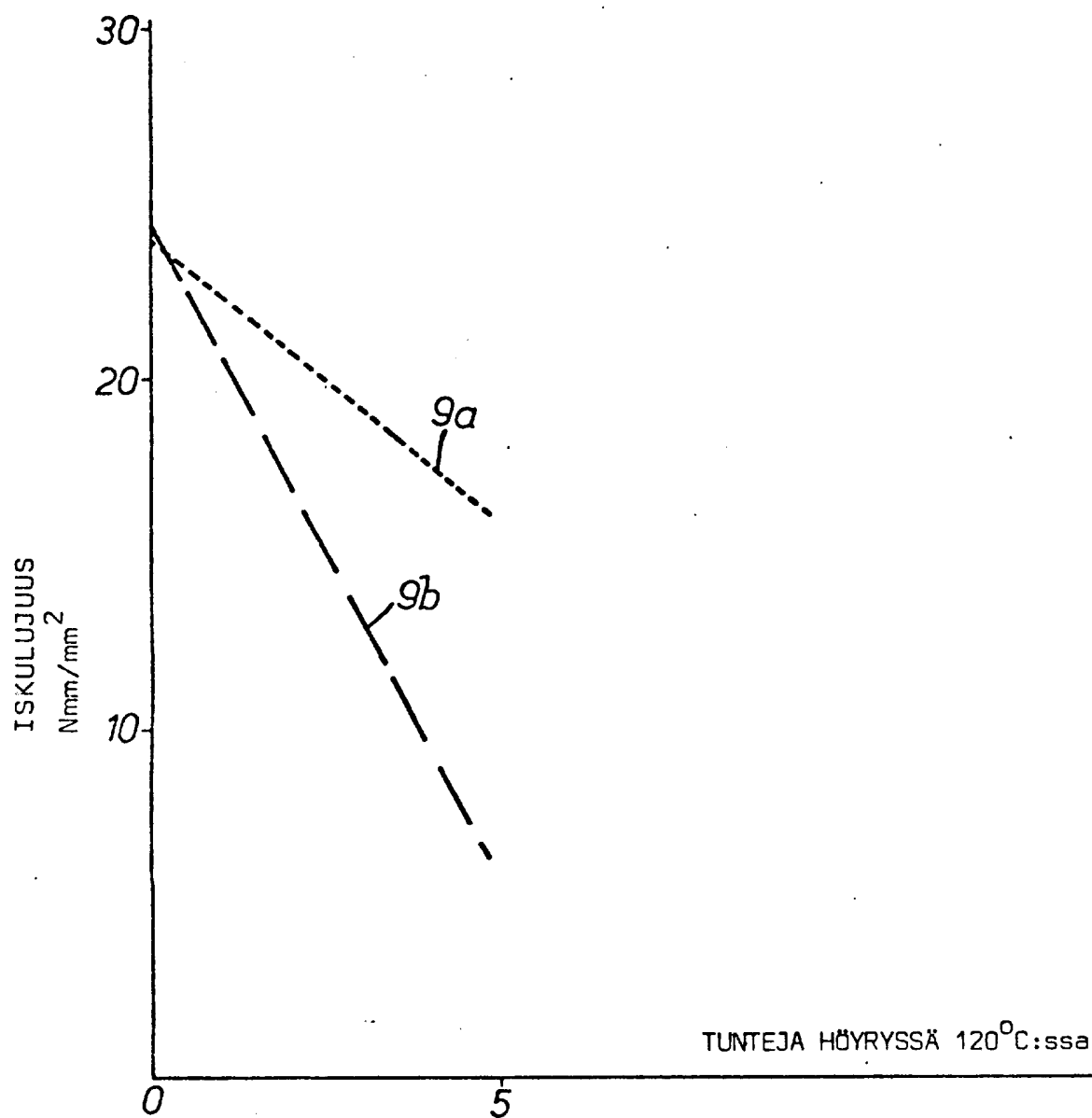


FIG. 3.

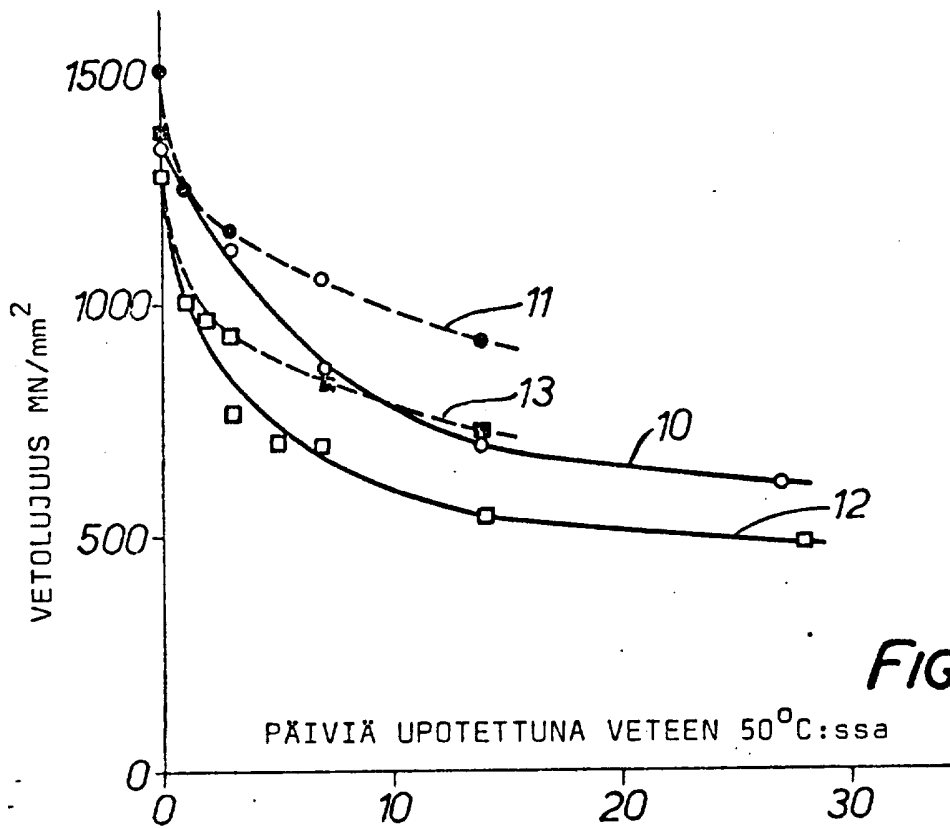


FIG. 4.

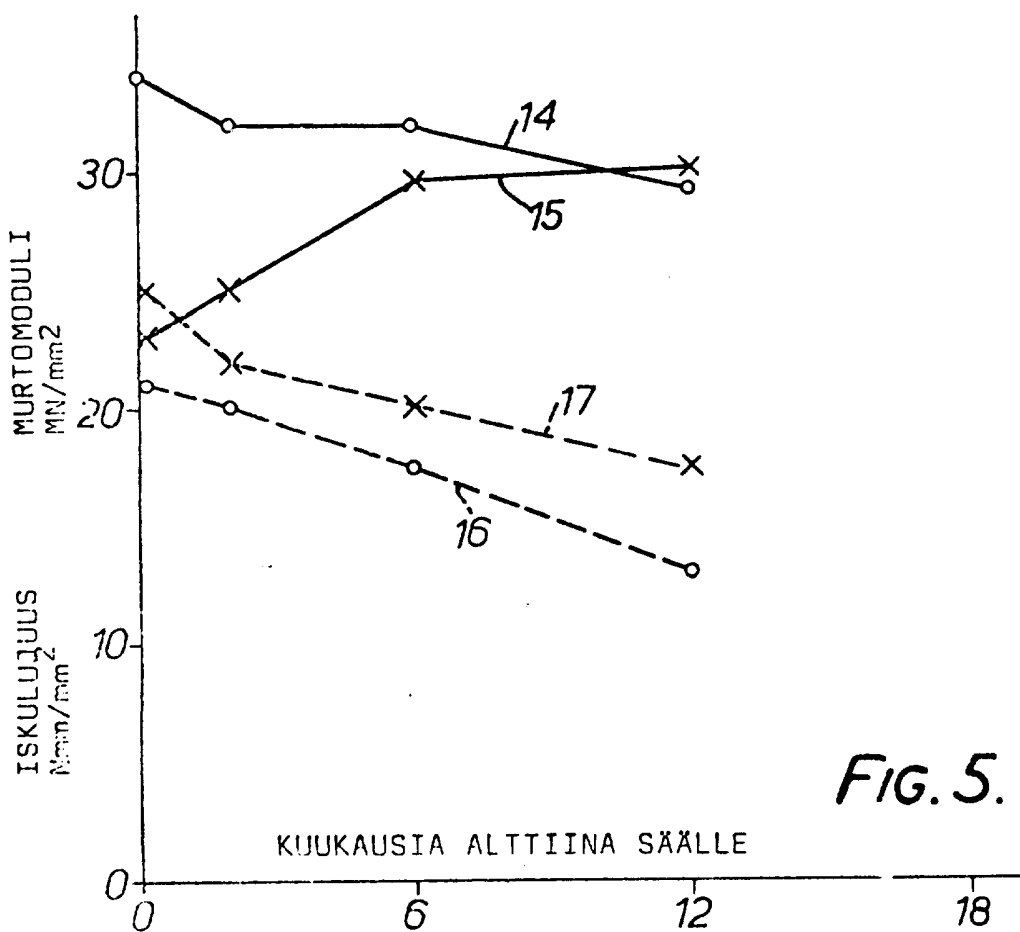


FIG. 5.

