



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58905
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti myönnetty 11 05 1981

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 03 C 25/02

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	752765
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	03.10.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	03.10.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	04.04.76
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.01.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	03.10.74
USA(US) 511547	

(71) Owens-Corning Fiberglas Corporation, Fiberglas Tower, Toledo,
Ohio 43659, USA(US)

(72) Fred Gerhard Krautz, Newark, Ohio, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Päällystetyt lasikuidut - Belagda glasfibrer

Lasikuituja, joita käytetään kestopuovien ja/tai kovamuovien vahvistamiseen, valmistetaan vetämällä lasisulavirtoja, kunnes ne jähmettyvät filamenteiksi, ryhmittämällä filamentit säikeeksi ja kelaamalla säie pakkaukseksi pyörivällä karalla. Lasikuidut naarmuuntuvat helposti ja katkeavat sen jälkeen, kun niitä vedetään ja taivutetaan ohjauspintojen yli. Katkeamien välttämiseksi on alalla aikaisemmin aina päällystetty filamentit heti jähmettymisen jälkeen ja ennen kuin kuidut vedetään yhteen säikeeksi kalvonmuodostajan ja voiteluaineen vesiliuoksella. Voiteluaine saa aikaan voitelun määrässä tilassa filamenttien välissä ja säikeen ja ohjauspintojen välissä, joiden yli säie vedetään. Tähän asti on tavallisesti käytetty kationisen voiteluaineen ja ionittoman voiteluaineen yhdistelmää, koska kationinen voiteluaine ei saisi aikaan oikeaa voitelua säikeen kuivuttua eikä ioniton voiteluaine saisi aikaan voitelua säikeen ollessa märkä. Lisäksi käytetyt voiteluaineet ovat tähän saakka vaikuttaneet haitallisesti kalvon muodostavien polymeerien ja lasikuitu-

jen välisen sidokseen. Sen lisäksi voiteluaineet ovat myös vaikuttaneet haitallisesti säikeen sidokseen siihen hartsin tai muovin perusmassaan, jonka vahvistamiseen säiettä käytetään. Sen tähden käytetyt voiteluaineet ovat tähän asti olleet välttämätön paha, ja kaikissa tunnetuissa tapauksissa ne ovat vähentäneet tai huonontaneet valmistettujen vahvistettujen polymeerien lujuutta. Tämä on todettu valmistamalla säikeet eri voiteluainemäärillä ja määrittelemällä saatujen laminaattien lujuus. Saadun laminaatin lujuuden väheneminen on tavallisesti ollut suurempi kuin mitä on voitu selittää pelkästään katkenneiden filamenttien perusteella.

Keksinnön kohteena on lasikuidut, joiden pinnalla on päällyste, joka käsittää jäännöksen, joka on saatu vesipitoisesta koostumuksesta, joka koostuu pääasiassa epoksikalvonmuodostajasta, silaani-kytkentäaineesta ja kationisesta voiteluaineesta, tunnetut siitä, että kationinen voiteluaine on rasvahapon ja sellaisen sekundäärisen amiinin reaktiotuote, jossa on kaksi sivuketjua, joissa kummassakin on vähintään yksi OH-ryhmä, ja että reaktiotuotteessa on suoraketjuinen osa, jossa typpipitoisen ryhmän toisella puolella on esteriryhmä ja toisella puolella on kaksi sivuketjua, jolloin kumpikin sivuketju sisältää vähintään yhden OH-ryhmän.

Keksinnön mukaisissa lasikuiduissa käytettävä uusi ja parannettu liima-aine sisältää ainetta, joka ei ainoastaan suojaa ja voitele kuituja määrässä tilassa, vaan joka myös suojaa kuituja kuivatussa tilassa vähentämättä tai huonontamatta saatujen, vahvistettujen polymeerien lujuutta, jotka polymeerit on valmistettu tämän liima-aineen avulla, ja joka aine toivottavasti lisää saatujen, vahvistettujen, polymeeristen aineiden lujuutta.

Termoplastisten polymeerien tai kestopuovien vahvistus on vaikeinta johtuen niiden kemiallisen toiminnan puutteesta, ja sen tähden keksinnön mukaisissa lasikuiduissa käytetään voiteluainetta, joka käsittää termoplastisen polymeerin ja voiteluaineen, joka oikealla tavalla voitelee lasikuidut niiden määrässä ja kuivatussa tilassa ja joka myös helpottaa termoplastisen polymeerin sidosta lasikuituihin.

Keksintöä valaistaan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Valmistettiin liima-aine käyttäen lähtöaineina seuraavia aineita seuraavissa määrissä, jotka on ilmaistu paino-osina:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osa</u>
FSE-1 epoksiemulsio (55 % kiinteitä aineita)	12,7
Wyandotte X1042 polyuretaanilateksi (50 % kiinteitä aineita)	1,0
Gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaani	1,4
Lasinvoiteluaine - dietanoliamiinin ja steariinihapon reaktiotuote	1,0
Deionioitu vesi	83,9

Liima-aine valmistettiin lisäämällä gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaani puoleen vedestä sekoittaen hydrolyysiin asti, ja uretaanilateksi lisättiin sen jälkeen sekoittaen, kunnes seos oli huolellisesti sekoittunut. Sen jälkeen lisätään epoksiemulsio ja sekoitetaan huolellisesti 5 minuuttia. Toisessa sekoitusastiassa lasivoiteluaine lisätään 30 paino-osaan vettä 48,9°C:ssa ja sekoitetaan, kunnes tämä on liuennut. Tämä lasivoiteluaineliuos lisätään sen jälkeen pääseokseen ja sekoitetaan, kunnes saadaan tasainen dispersio, minkä jälkeen lisätään loput vedestä.

Yllämainittua liima-ainetta levitettiin tyyppiä 816 E oleville lasikuiduille, joiden läpimitta muovauksen aikana oli 0,00089-0,0152 mm, käyttämällä hihnatyyppistä applikaattoria, jolloin kostutettu säie kelataan pakkaukseksi nopeudella 1080 m/min ja pakkaus kuivataan 24 tuntia uunissa, joka on kuumennettu 129°C:seen. Näin valmistettujen kuitujen päällä on päällyste, joka käsittää noin 0,5 paino-% päällystetystä säikeestä. Päällystetyt säikeet hakataan noin 6,35 mm:n pituuksiksi. Kolmekymmentä osaa näistä päällystetyistä, lyhyistä kuiduista sijoitetaan sen jälkeen rumpusekoittimeen yhdessä 70 osan nailonia 66 kanssa, jonka sulamisindeksi on 2,0 ja molekyyli-paino noin 100 000. Tämä seos sijoitetaan sen jälkeen 2,5 mm:n ruuvilla varustettuun National Rubber-tyyppiseen suulakepuristimeen, joka on sähköisesti kuumennettu 282°C:seen, minkä jälkeen seos puristetaan lieriömäisiksi sauvoiksi, joiden läpimitta on 3,18 mm ja jotka sen jälkeen syötetään Cumberland-tyyppiseen pallotuslaitteeseen 6,35 mm:n pitkien pallojen saamiseksi. Nämä pallot syötetään vuorostaan ruiskuvalukoneeseen, joka on kuumennettu 288°C:seen, ja aine ruiskuvaletaan ASTM D-633 mukaista standardia olevaksi koekappaleeksi, joka on koiranluun muotoinen ja joka, kun se oli jäähdytetty huoneen lämpötilaan ja koestettu standardin mukaisessa murtolujuuskoekoneessa, murtui, kun 1760 kg/cm²:ta vastaava voima kohdistettiin koekappaleeseen. Aineen kimmokerroin oli $1,2 \times 10^6$.

Vertailun vuoksi eikä siten keksinnön mukaisesti päällystettiin lasikuidut alalla aikaisemmin tunnetulla liima-aineella, jonka koostumus oli seuraava:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osat</u>
Polyvinyyliasetaatti (55 % kiinteitä aineita)	13,0
Gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaani	1,4
Polyoksieteenimono-oleaatti	1,0

Tällä aineella päällystetyt kuidut antavat esimerkissä 1 selostettua menetelmää käytettäessä ainoastaan 1410 kg/cm^2 :n murtolujuudet kuidun kuormituksen ollessa sama kuin yllä on mainittu. Tämä polyvinyyliasetaattiliima-aine on valittu vertailun vuoksi, koska polyvinyyliasetaatilla tiedetään olevan hyvät kostuttavat ja sitovat ominaisuudet lasikuitujen pintaan ja se on kauan ollut hyväksytty vakioaine.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin käyttämällä esimerkin 1 mukaista liima-ainetta paitsi, ettei lasinvoiteluainetta käytetty, ja kuidut valmistettiin alennetulla nopeudella 610 m/min ja suurta varovaisuutta noudattaen. Saadun koekappaleen murtolujuus oli vain 1550 kg/cm^2 eikä säikeellä ollut sellaisia voitelevia ominaisuuksia, että sitä voitaisiin käyttää kaupallisessa mittakavassa.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että voiteluaineen määrä vähennettiin $0,5$ paino-osaan. Saadun koekappaleen murtolujuus oli 1720 kg/cm^2 .

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että polyuretaaniemulsio jätettiin pois. Näin valmistetun koekappaleen murtolujuus oli olennaisesti sama kuin esimerkin 1 mukaisen koekappaleen.

Esimerkki 5

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että lasinvoiteluaineen määrä lisättiin 2% :iin. Näin saadun koekappaleen murtolujuus oli 1720 kg/cm^2 .

Esimerkki 6

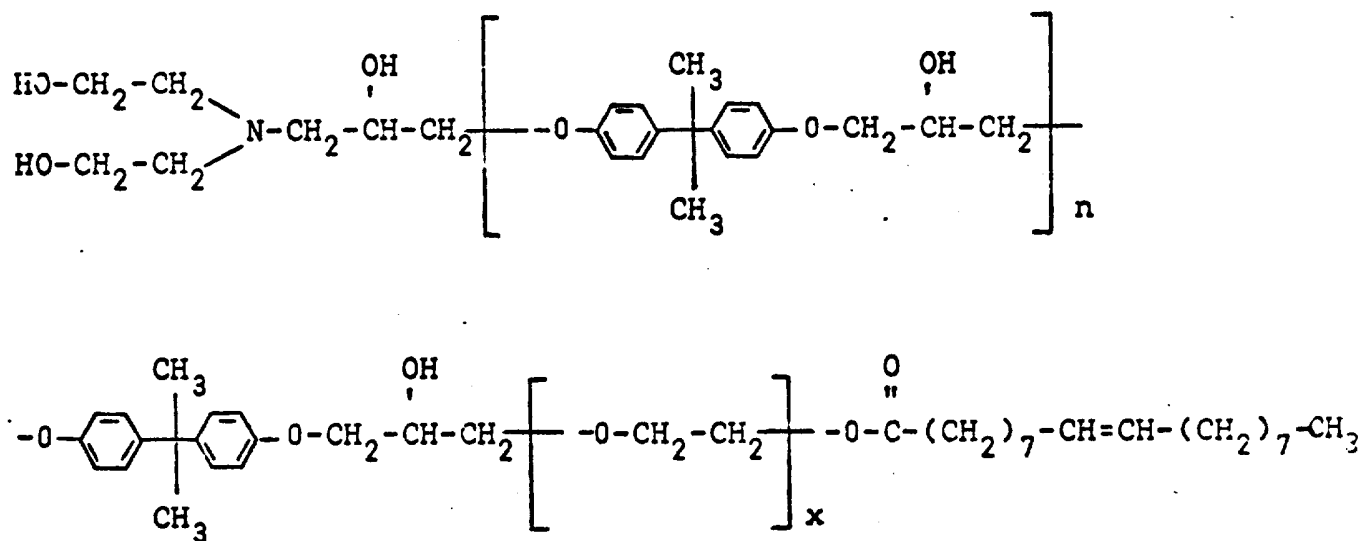
Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että sidontaaineena gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaanin sijasta käytettiin n-beta-(aminoetyyli)gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaania. Näin saadun koekappaleen murtolujuus oli noin 1760 kg/cm^2 .

Esimerkki 7

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että käytettiin seuraavan koostumuksen omaavaa liima-ainetta:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osat</u>
Vesiliukoinen epoksihartsi, jolla on alla oleva kaava	2,0
FSE-1 epoksiemulsio (55 % kiinteitä aineita)	13,0
Gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaani, lasinsideaine	1,0
Deionisoitu vesi	90,0

Vesiliukoisella epoksihartsilla oli seuraava kaava:



Liima-aine valmistettiin lisäämällä puoleen määrään vettä liukoinen epoksihartsi riittävän etikkahappomäärän kanssa aineen liuottamiseksi. Lasinsideaine lisättiin ja sekoitettiin huolellisesti. Sen jälkeen lisättiin epoksiemulsio ja sekoitettiin huolellisesti 5 minuuttia. Toisessa sekoitusastiassa lisättiin lasinvoiteluaine 30 paino-osaan vettä 48,9°C:ssa ja sekoitettiin, kunnes se liukeni. Lasinvoiteluaineliuos lisättiin sen jälkeen pääseokseen ja sekoitettiin, kunnes saatiin tasainen dispersio, minkä jälkeen lisättiin loput vedestä.

Yllä mainittua liima-ainetta levitettiin lasikuiduille käyttämällä esimerkin 1 mukaista menetelmää paitsi, että kuidut valmistettiin nopeudella 610 m/min ja kuivattiin 24 tuntia kuumennetussa uunissa 129°C:ssa. Näin valmistetuilla kuiduilla oli päällyste, joka käsitti noin 1,0 paino-% päällystetystä kuidusta. Päällystetty kuitu hakattiin noin 3,18 mm:n pituuksiksi. Nämä kuidut antoivat, kun ne koestettiin esimerkissä 1 selostetulla tavalla, koekappaleen, jonka murtolujuus oli 1760 kg/cm² nailon 66 perusmassassa.

Vertailun vuoksi eikä siten keksinnön mukaisesti toistettiin yllä selostettu menetelmä paitsi, että lasinvoiteluaine jätettiin pois, ja näin valmistetun koekappaleen murtolujuus oli noin 1480 kg/cm^2 .

Esimerkki 8

Esimerkin 7 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että lasin-sideaine jätettiin pois, ja näin valmistetun koekappaleen murtolujuus oli noin 1410 kg/cm^2 .

Esimerkki 9

Esimerkin 7 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että perusmassana, jota käytettiin koiranluun muotoisten koekappaleiden valmistuksessa, oli nailon 66:n sijasta nailon 612, jonka molekyylipaino oli 150 000. Näiden koekappaleiden murtolujuus oli 1900 kg/cm^2 .

Esimerkki 10

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että nailon 66 perusmassan sijasta käytetään polykarbonaattia, jonka molekyylipaino on 150 000 ja sulamisindeksi 2. Sen lisäksi suulakepuristimen työskentelylämpötila oli 299°C ja ruiskuvalukoneen työskentelylämpötila 304°C . Käytettyjen hakattujen lasikuitujen määrä oli ainoastaan 20 % polykarbonaatti-lasikuituseoksesta, ja koekappaleen murtolujuudeksi mitattiin 1200 kg/cm^2 . Vertailun vuoksi eikä siis keksinnön mukaisesti on koekappaleiden, jotka valmistettiin samalla tavalla paitsi, että lasikuidut sisälsivät ennalta tunnettua polyvinyyliasetaattiliima-ainetta, murtolujuus vain 984 kg/cm^2 .

Esimerkki 11

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että nailon 66:n korvasi polybuteeniglykoli-tereftalaattipolyesteri, jonka molekyylipaino oli 180 000 ja sulamisindeksi 3 ja joka oli valmistettu saattamalla 1 mooli polybuteeniglykolia reagoimaan 1 moolin tereftalaattihappoa kanssa, ja käytetään suulakepuristuslämpötilaa 249°C ja muovauslämpötilaa 254°C . Näin valmistetun koekappaleen murtolujuus oli 1340 kg/cm^2 , kun taas saman aineen, joka oli vahvistettu aikaisemmin tunnetulla polyvinyyliasetaattiliima-aineella käsitellyillä lasikuiduilla, murtolujuus oli ainoastaan 914 kg/cm^2 .

Esimerkki 12

99,5 osaa nailon 66:ta, jota käytettiin esimerkin 1 mukaisesti sekoitetaan 0,5 osaan dietanoliamiinin ja steariinihapon reaktiotuotetta muotista päästöaineena. Koiranluun muotoiset koekappaleet valmistetaan käyttämällä esimerkissä 1 selostettua menetelmää, ja nämä koekappaleet poistetaan vaivatta muotista, ja niiden murtolujuus on yhtä hyvä tai vähän parempi kuin koekappaleiden, jotka valmistettiin ainoastaan nailon 66:sta. On ilmeistä, että mikä tahansa rasvahapon ja sekundäärisen amiinin sivutuote, jolla sekundäärisellä amiinilla on kaksi orgaanista sivuketjua, jolloin kummankin hiilihappisuhde on korkeintaan 4:1 ja kummassakin on vähintään yksi OH-ryhmä, toimii termoplastisten polymeerien muotista päästöaineena, ja kun niitä käytetään sellaisina, ne ovat tehokkaita määrissä 0,1 % - 2 % muovausmassasta.

Esimerkki 13

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistettiin paitsi, että esimerkin 7 epoksikalvonmuodostajien sijasta käytettiin polyesteriemulsiota. Polyesteri valmistettiin saattamalla 1 mooli orto-ftaalihappoa ja 1 mooli meripihkahappoa ja 2,4 moolia propeeniglykolia reagoimaan keskenään, kunnes happoluku oli 30-35. Valmistettiin emulsio seuraavista aineista, joiden määrät on ilmaistu paino%:na:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-%</u>
Yllä selostettu polyesteri	47,5
Ksyleeni	5,3
Diasetonialkoholi	10,6
Wyandotte Chem. Co. Pluronic L101	2,6
Wyandotte Chem. Co. Pluronic P105	7,8
Vesi	26,8

Valmistettiin emulsio laimentamalla polyesteri ksyleenillä. Pluronic-aineet liuotettiin diasetonialkoholiin ja liuos lisättiin polyesteriliuokseen. Vettä lisättiin sen jälkeen hitaasti sekoittaen, kunnes saavutettiin inversiopiste. Sen jälkeen lisättiin loput vedestä ja sekoitettiin huolellisesti. Näin saatu polyesteriemulsio, kun sitä käytettiin epoksiaineiden sijasta, antoi olennaisesti samat tulokset kuin esimerkin 7 mukaiset aineet.

Esimerkki 14

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että 1,25 % butyylietyylin, 2,2'-dihydroksi-amiinin ja öljyhapon reaktiotuotetta korvasi esimerkin 1 mukaisen voiteluaineen, jolloin koekappaleella on olennaisesti samat ominaisuudet.

Esimerkki 15

Esimerkin 14 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on butyylietyylin, 3,2'-dihydroksi-amiinin ja pelargoni-hapon reaktiotuote, ja koekappaleella on olennaisesti sama murtolujuus kuin esimerkin 1 mukaisesti.

Esimerkki 16

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on dibutyylietyyli-2,2',2"-trihydroksi-amiinin ja palmitiini-hapon reaktiotuote, ja koekappaleella on olennaisesti sama murtolujuus kuin esimerkin 1 mukaisella koekappaleella.

Esimerkki 17

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on di-2-hydridindyyli-1,1'-dihydroksi-amiinin ja steariini-hapon reaktiotuote, ja koekappaleella on olennaisesti samat ominaisuudet kuin esimerkin 1 mukaisella koekappaleella.

Esimerkki 18

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on dipropyli-3,3'-diallyylioksi-2,2'-dihydroksi-amiinin ja steariinihapon reaktiotuote, ja koekappaleella on olennaisesti smat ominaisuudet kuin esimerkin 1 mukaisella koekappaleella.

Esimerkki 19

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on di-isopropanoliamiinin ja steariinihapon reaktiotuote, ja koekappaleella on olennaisesti samat ominaisuudet kuin esimerkin 1 mukaisella koekappaleella.

Esimerkki 20

Esimerkin 1 mukainen menetelmä toistetaan paitsi, että voiteluaineena on esimerkin 1 mukaisen voiteluaineen eteenioksidiadditiotuote. Tässä additiotuotteessa on keskimäärin 4 eteenioksidiiryhmää molekyyliä kohti amiinin hydroksyylipitoisissa sivuketjuissa, joka

amiini saatetaan reagoimaan steariinihapon kanssa. Näin saaduilla koekappaleilla on olennaisesti samat ominaisuudet kuin esimerkin 1 mukaisilla koekappaleilla.

Yllämainituista tiedoista käy ilmi, että esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettyjen voiteluaineiden ja kalvonmuodostajien välillä on yhteistoimintaa, joka saa aikaan parannetun voitelun ja parannetun suojan säikeen valmistuksen ja käsittelyn märkien ja kuivien vaiheiden aikana, samalla kun saadaan aikaan parannettu sidosvaikutus päällystettyjen lasikuitujen ja perusmassana käytetyn polymeerin välillä, jota kuidut vahvistavat. Havaitaan, että voiteluaine on rasvahapon ja sekundäärisen amiinin reaktiotuote, jolla sekundäärisellä amiinilla on kaksi sivuketjua, joilla kummallakin on vähintään yksi OH-ryhmä. Amiinityppi ja OH-ryhmät tuottavat voimakkaan hydrofiilisen radikaalin, joka pystyy liuottamaan rasvahapon. Nämä liuottavat sivuketjut voivat käsittää hiilivetyfraktioita edellyttäen, että ne myös käsittävät happiatomin suhteessa vähintään yksi happiatomi jokaista 4 hiiliatomin ryhmää kohti.

Keksinnön mukaisten liima-aineseosten parannettu, voiteleva osa käsittää siis molekyylin, jossa on yksi rasvahappoketju, joka muodostaa esterin amiinivedyn kanssa. Amiinitypen toisen puolen muodostaa kaksi sivuketjua, joilla kummallakin on OH-funktio. On tunnettua, että lasikuidut, kun ne kostutetaan vedellä, pidättävät lasin pinnalla vesikerroksen, jossa pyrkii olemaan runsaasti OH-ryhmiä. Keksinnön mukainen voiteluaine eroaa useimmista aikaisemmin alalla tunnetuista voiteluaineista siten, että voiteluaine on luonteeltaan lineaarinen OH-ryhmien kanssa amiinitypen toisella puolella ja rasvahapporadikaaliosan kanssa amiinitypen vastakkaisella puolella. Typpi muuttuu kationiseksi liima-aineseoksessa ja lasin pinta vetää sitä sen johdosta puoleensa, jolloin OH-pitoiset ketjut työntyvät lasikuitujen pinnalla olevaan vesikerrokseen ja jolloin rasvahapporadikaalit ulottuvat pääasiallisesti kohtisuoraan niitä vastaan tiiviisti sulloutuneina. Useimmissa aikaisemmin tunnetuissa liima-aineseoksissa kationiset voiteluaineet voivat, varsinkin jos ne eivät ole lineaarisia, olla tasaisesti lasin päällä estääkseen muiden molekyylien sitoutumisen lasin pintaan. Keksinnön mukaisessa liima-aineseoksessa uskotaan voiteluaineiden muodostavan päällysteen, jolloin

molekyylien rasvahappo-osat ulottuvat keskenään yhdensuuntaisesti pois lasin pinnasta, jotta saadaan aikaan olennainen päällysteen paksuus lasin pinnalla, jossa molekyylien voiteluaineosat ovat suuntautuneet ulospäin tiiviisti sulloutuneina. Kuidut ovat sen tähden täysin päällysteiden erottamia, joilla on olennaisesti voiteleva pinta. Senkin jälkeen kun kuidut ovat kuivuneet käy ilmi, että vähintään osa kationista voiteluainetta on jäljellä lasin pinnan voitelemiseksi.

Kun päällystetyt kuidut upotetaan muovi- tai hartsiperusmassaan, lämpömuoviperusmassa mukaan lukien, voiteluainemolekyylit kuitenkin poistuvat lasista ja hajaantuvat polymeeriketjujen väliin. Koska keksinnön mukaisesti käytettävällä voiteluaineella on kaksi sivuketjua, joista kummallakin on vähintään yksi OH-ryhmä, nämä sivuketjut pystyvät saamaan aikaan vetysidoksen polymeeriperusmassassa oleviin polaarisiin aineosiin. Koska on olemassa kaksi OH-ryhmää, yksi kummassakin sivuketjussa, toinen sivuketju pystyy sitoutumaan toiseen polymeerimolekyyliin, kun taas toinen sivuketju pystyy vetysitoutumaan viereiseen polymeerimolekyyliin. Tämän funktion uskotaan olevan vastuussa lujuuden kasvusta, jonka se antaa polymeeriperusmassalle. Koska voiteluainemolekyylit ovat pääasiallisesti lineaarisia, rasvahapporadikaaliosa tai voiteleva osa pystyy laskeutumaan polymeeriketjujen väliin toimiakseen vaarattomana pehmittimenä, joka joissakin tapauksissa voi alentaa polymeeriperusmassan haurautta. Kuten yllä on huomautettu, OH-ryhmiä sisältävillä sivuketjuilla voi olla huomattava pituus edellyttäen, että ne sisältävät vähintään yhden happiatomin jokaista neljän hiiliatomin ryhmää kohti. Koska tämä happiatomi pystyy myös vetysidokseen ja myös pystyy vaikuttamaan vesiliukoisuuteen, lisähappiatomit korvaavat hiiliatomien hydrofobisen luonteen. Tässä suhteessa ovat palautuvat eteenioksidiryhmät edullinen ketjunpidentäjä, ja uskotaan, että pieni taipuisuuden lisäys saavutetaan, kun hydrofiilisten sivuketjujen pituus kasvaa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti käytetyt voiteluaineet voidaan siten luonnehtia estereiksi, jotka esimerkiksi muodostuvat rasvahapon reagoidessa sekundäärisen amiinin kanssa, jolla sekundäärisellä amiinilla on kaksi hydrofiilistä sivuketjua, jotka kumpikin sisältävät vähintään yhden OH-ryhmän. Nämä sivuketjut ovat hydrofiilisiä, jos ne sisältävät vähintään yhden happiatomin jokaista 4 hii-

liatomien ryhmää kohti. Erään tällaisten aineiden suoritusmuodon mukaan hydrofiilisten sivuketjujen pituutta voidaan lisätä saattamalla alkoholiradikaalit reagoimaan eteenioksidin kanssa, kuten on tunnettua. Koska voiteluainemolekyyleillä on yhtymistäipumus polymeereihin, uskotaan, että voiteluainemolekyylit liikkuvat pois päin lasin pinnalta ja hajaantuvat kerrostuvien polymeerien läpi muovauksen aikana ja sallivat siten polymeerin pääsyn siinä olevien lasinsideaineiden pinnalle. Niin ollen voidaan havaita, että keksinnön mukaiset voiteluaineet tavallaan tekevät "kuperkeikan" siitä asennosta ja toiminnasta, jonka ne saavat aikaan kuitujen määrässä tilassa, siihen asentoon ja toimintaan, joka niillä on ja jonka ne saavat aikaan, kun ne ovat sitoutuneet polymeeriperusmassaan. On hyvin epätavallista, että voiteluaine voi todella lisätä polymeeriperusmassan ja lasikuitujen välisen sidoksen lujuutta, ja ne voiteluaineet, joita keksinnön mukaisesti käytetään, pystyvät saamaan aikaan tämän tuloksen millä perusmassalla tahansa, perustuipa se kestonuoviin tai kovamuoviin. Sen lisäksi suurempi lujuus saadaan aikaan käytettiinpä lasinsideainetta tai ei, mutta edullisissa suoritusmuodoissa, joissa halutaan suurinta lujuutta, käytetään silaanityyppisiä lasinsideaineita ja erityisesti kationisia silaaneja, joissa on tyyppiä sisältävä orgaaninen ryhmä. Käytettyjen silaanien määrä ei ole kriittinen, koska tehokkuus yleensä kasvaa suhteellisesti käytetyn määrän kanssa, kunnes määrät nousevat noin 5 %:iin liima-aineesta.

Edulliset liima-aineseokset käsittävät yleensä seuraavat aineet, jolloin määrät on ilmoitettu paino-osina.

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osat</u>
Kalvonmuodostavat polymeerit	2 - 12
Silaanityyppinen lasinsideaine	0,1 - 5,0
Kationinen voiteluaine kuten yllä määritetty	0,1 - 5,0
Vesi	78 - 97,8

Keksinnön mukaisissa liima-aineissa käytettäviä edullisia kalvonmuodostajia ovat epoksipolymeerit, erityisesti bisfenoli A tyyppi, ja polyuretaanit. Epoksipolymeerien jäljellä olevat oksiraaniryhmät voivat saada aikaan hyvän sidoksen voiteluaineen OH-ryhmien kanssa, ja amiinityyppi katalysoi ne. Sen lisäksi niillä on hyvät lasia kostuttavat ominaisuudet. Tässä suhteessa ovat bisfenoli A:n

bentseenirenkaat edullisia. Uretaanit, jos isosyanaattiryhmiä on mahdollisesti jäljellä, pystyvät myös reagoimaan voiteluaineen OH-ryhmien kanssa, ja ovat myös kationisia ja niillä on hyvät lasia kostuttavat ominaisuudet. Kuten yllä todettiin, voidaan polyesterejä käyttää, koska ne sisältävät polaarista happea joko esteriryhminä tai happoina tai hydroksyyli-ryhminä.

Käytettäessä liima-aineseoksia lasin päällystämiseen, jolla vahvistetaan nailonia, osoittautuvat seuraavat seokset edullisimmiksi:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osat</u>
Epoksiemulsio-kiinteät aineet	5,0 - 12,0
Polyuretaanilateksi-kiinteät aineet	0 - 7,0
Silaanityyppinen lasinsideaine	0,1 - 5,0
Yllä selostettu voiteluaine	0,1 - 5,0
Vesi	lopun

Erityinen edullinen seos on seuraava:

<u>Aineet</u>	<u>Paino-osat</u>
Bisfenoli A-tyyppisen epoksipolymeerikalvonmuodostajan emulgoidut hiukkaset	7,00
Polyuretaanikalvonmuodostaja	0,50
Gamma-aminopropyyli-alkoksisilaani	1,40
Kationinen voiteluaine	0,50

Vaikka keksintöä on selostettu huomattavan yksinkertaisesti, ei tarkoitus ole, että se rajoittuu tässä esitettyihin ja selostettuihin erityisiin suoritusmuotoihin, vaan tarkoitus on kattaa kaikki sen uudet sovellutukset ja muunnokset, jotka kuuluvat alan asiantuntijan toiminta-alueeseen, johon keksintö kohdistuu.

Patenttivaatimukset:

1. Lasikuidut, joiden pinnalla on päällyste, joka käsittää jäännöksen, joka on saatu vesipitoisesta koostumuksesta, joka koostuu pääasiassa epoksikalvonmuodostajasta, silaanikytkentäaineesta ja kationisesta voiteluaineesta, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on rasvahapon ja sellaisen sekundäärisen amiinin reaktiotuote, jossa on kaksi sivuketjua, joissa kummassakin on vähintään yksi OH-ryhmä, ja että reaktiotuotteessa on suoraketjuinen osa, jossa typpipitoisen ryhmän toisella puolella on esteriryhmä ja toisella puolella on kaksi sivuketjua, jolloin kumpikin sivuketju sisältää vähintään yhden OH-ryhmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että sekundäärinen amiini on dialkanoliamiini.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että sekundäärinen amiini on dietanoliamiinin etyleenioksididitioyhdiste.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationista voiteluainetta sisältyy vesipitoiseen koostumukseen määrässä noin 0,1 - 5 paino-osaa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on butyylietyyli-2,2'-dihydroksi-amiinin ja öljyhapon reaktiotuote.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on butyylietyyli-3,2'-dihydroksi-amiinin ja pölargonihapon reaktiotuote.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on dibutyylietyyli-2,2'-2''-trihydroksi-amiinin ja palmitiinihapon reaktiotuote.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on di-2-hydrindyyli-1,1'-dihydroksi-amiinin ja steariinihapon reaktiotuote.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset lasikuidut, t u n n e t u t siitä, että kationinen voiteluaine on dipropyli-3,3'-diallyylioksi-2,2'-dihydroksi-amiinin ja steariinihapon reaktiotuote.

Patentkrav:

1. Glasfibrer med en beläggning på ytan, vilken beläggning innefattar en återstod, som erhållits från en vattenhaltig komposition, bestående huvudsakligen av en epoxifilmbildare, ett silankopplingsmedel och ett katjoniskt smörjmedel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgör reaktionsprodukten av en fettsyra och en sekundär amin, vilken har två sidoketjor, som vardera har minst en OH-grupp, och att reaktionsprodukten har en linjär del med en estergrupp på ena sidan om en kvävehaltig grupp och med två sidoketjor på den andra sidan om den kvävehaltiga gruppen, varvid vardera sidokedjan har åtminstone en OH-grupp.

2. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den sekundära aminen utgöres av en dialkanolamin.

3. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den sekundära aminen utgöres av en etylenoxidaddukt av dietanolamin.

4. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet ingår i den vattenhaltiga kompositionen i en mängd av cirka 0,1 - 5 viktsdelar.

5. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgöres av reaktionsprodukten av butyletyl-2,2'-dihydroxiamin och oljesyra.

6. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgöres av reaktionsprodukten av butyletyl-3,2'-dihydroxiamin och pelargonsyra.

7. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgöres av reaktionsprodukten av dibutyletyl-2,2'-tri-hydroxiamin och palmitinsyra.

8. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgöres av reaktionsprodukten av di-2-hydrinyl-1,1-dihydroxiamin och stearinsyra.

9. Glasfibrer enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att det katjoniska smörjmedlet utgöres av reaktionsprodukten av dipropyl-3,3'-diallyloxi-2,2'-dihydroxiamin och stearinsyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 306 399 (C 03 C 25/02).
USA(US) 3 814 592 (C 03 C 25/02), 3 655 353 (C 03 C 25/02).