



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 319981

B 29 B 15/12, C 03 C 25/02

(13) B1

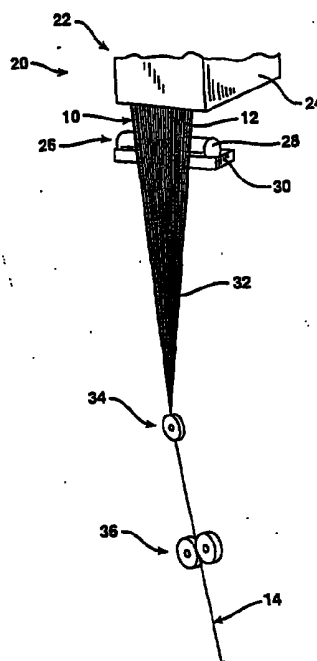
Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19990608	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.08.07 PCT/US97/13915
(22)	Inng.dag	1999.02.09	(85)	Videreføringsdag	1999.02.09
(24)	Løpedag	1997.08.07	(30)	Prioritet	1996.08.12, US, 695504 1996.08.12, US, 695909
(41)	Alm.tilgj	1999.04.12			
(45)	Meddelt	2005.10.10			
(73)	Innehaver	Owens Corning, One Owens Corning Parkway, OH43659 TOLEDO, US			
(72)	Oppfinner	Andrew B Woodside, 7760 Tumwater Valley Court, OH43147 PICKERINGTON, US			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vik, 0125 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av et komposittprodukt og et fremstilt komposittprodukt		
(56)	Anførte publikasjoner	FR2562467 US4486373		
(57)	Sammendrag			

I et aspekt angår oppfinnelsen påføring av en kjemisk behandlingsmasse på fibre (10), for eksempel armeringsfibre (12) som egner seg for fremstilling av en kompositt-gjenstand, for å lime og/eller forimpregnere fibre. Den kjemiske behandlingsmasse har en relativt lav viskositet og er i det vesentlige oppløsningsmiddelfri og ikke-strålingsherdbar. Varmeenergi kan tilføres for å redusere viskositeten og forbedre fukteevenen for den pålagte behandlingsmasse og/eller å forårsake øket molekylvekt for, eller på annen måte herde, behandlingsmassen i det vesentlige uten dannelsen av oppløsningsmiddeldamper.

De behandlede fibre (32) benyttes for tildanning av en komposittstreng (14) som deretter kan forarbeides in-line eller off-line til en komposittgjenstand med fibre anordnet i en polymermatriks. Et ytterligere generelt aspekt angår omhyllede komposittstrenger i tråd- eller pelletform og trådbelegningsmetoder og apparaturer for fremstilling av disse. Strengene er formbar til fiber-armerte termoplastkomposittgjenstander. Hver streng tildannes fra fibre inkludert armeringsfibre og eventuelt fibre av matriksmateriale, som impregneres med en kjemisk behandlingsmasse slik at denne er anordnet mellom i det vesentlige alle fibre.



Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av et komposittprodukt omfattende fremstilling av et termoplast-omhyllt komposittstrengmateriale for bruk i et matriksmateriale. Videre vedrører oppfinnelsen et komposittprodukt.

- 5 Fibre eller fibrøse materialer benyttes ofte som armering i komposittmaterialer. Glass- og andre keramiske fibre fremstilles vanligvis ved å tilføre keram i smeltet form til en bøssing, å trekke fibre fra bøssingen, å gjennomføre en kjemisk behandling som liming på de trukne, keramiske fibre og så å samle de limte fibre til en lunte eller en streng. Det finnes generelt tre kjente typer kjemiske behandlingssystemer, nemlig oppløsnings-
- 10 middel-baserte systemer, smelte-baserte systemer og strålingsherde-baserte systemer.

Rent generelt inkluderer de oppløsningsmiddel-baserte, kjemiske behandlingssystemer organiske materialer som er vandige oppløsninger (for eksempel oppløst, suspendert eller på annen måte dispergert i vann), så vel som de som er oppløst i organiske opp-

15 løsningsmidler. US 5 055 119, 5 034 276 og 3 473 950 er eksempler på slik kjemisk behandling. Oppløsningsmidlet (det vil si vann, organisk oppløsningsmiddel eller annet egnet oppløsningsmiddel) benyttes for å redusere viskositeten i den kjemiske behandlingsmasse for å lette fukting av glassfibre. Oppløsningsmidlet er i det vesentlige ikke-reagerbart med de andre bestanddeler i den kjemiske behandlingsmasse og drives

20 ut av denne efter fukting av glassfibre. I hver prosess for påføring av oppløsningsmiddel-baserte, kjemiske behandlingsmasser blir en ytre varmekilde eller en annen ytre kilde benyttet for å fordampe eller på annen måte å fjerne vann eller annet oppløsningsmiddel fra den pålagte kjemiske behandlingsmasse og etterlater et belegg av organisk materiale på glassfibre. En mangel ved en oppløsningsmiddel-basert prosess er at det

25 tilføyde trinn som omfatter fjerning av oppløsningsmidlet, øker produksjonsomkostningene. I tillegg er enkelte organiske oppløsningsmidler meget brennbare i dampform og utgjør i seg selv en brannrisiko. Nok et problem med oppløsningsmiddel-baserte systemer er at det er meget vanskelig, hvis ikke helt umulig, å fjerne alt oppløsningsmiddel fra en påført kjemisk behandlingsmasse. Derfor er de oppløsningsmiddel-

30 baserte, kjemiske behandlinger begrenset av praktiske grunner til de systemer der ethvert gjenværende oppløsningsmiddel som etterlates i belegget av organisk materiale som er tilbake på fibre, i det vesentlige ikke har noen ugunstig virkning.

Med tidligere, smelte-baserte kjemiske behandlinger blir organiske faststoffer av termoplasttypen smeltet og bragt på glassfibre. US 4 567 102, 4 537 610, 3 783 001 og

35 3 473 950 beskriver eksempler på slik kjemisk behandling. En mangel ved tidligere smelte-baserte prosesser er energiomkostningene i forbindelse med smeltingen av de

- kjemiske behandlingsmasser. De organiske faststoffer som benyttes med kjente, smeltebaserte systemer smeltes ved relativt høye temperaturer for at de smeltede, organiske faststoffer skal kunne bringes på glassfibrene. De høye temperaturer trenges fordi de organiske faststoffer som tidligere har vært benyttet, har relativt høye molekylvekter.
- 5 Slike høye smeltetemperaturer gir også risiki for arbeidere for forbrenning på grunn av utstyret som benyttes for å smelte plastmaterialet og på grunn av det smeltede plastmaterialet per se. I tillegg er spesialisert utstyr karakteristisk nødvendig for å legge på og på annen måte å behandle det smeltede, høytemperatur plastmaterialet.
- 10 Strålingsherdings-basert kjemisk behandling blir karakteristisk gjennomført ved hjelp av akrylat-baserte, organiske kjemikalier, enten med eller uten oppløsningsmiddel, og som herdes med ultrafiolett stråling via en fotoinitiator. US 5 171 634 og 5 011 523 beskriver eksempler på slik kjemisk behandling. En vesentlig mangel ved prosesser som benytter kjemisk behandling er at bestrålingen som benyttes, for eksempel ultrafiolett
- 15 stråling, og den kjemiske behandlingsmasse som benyttes, for eksempel akrylater, er relativt risikofyllt og krever ofte spesiell behandling og spesielle sikkerhetsforholdsregler. Enkelte av disse prosesser, for eksempel den som er beskrevet i US 5 171 634, krever at strålingsherdingen gjentas et antall ganger for å oppnå maksimal fordel. Hvert ytterligere strålingsherdetrinn øker den involverte risiko og føyer ytterligere omkost-
- 20 ninger til de gamle. Videre representerer strålingsherdbar, termoherdeplast og de nødvendige fotoinitiatorer, et høyt spesialisert område for termoherde kjemien. Som et resultat er slik strålingsherdet, kjemisk behandlingsmasse kostbar og generelt ikke kompatibel med forskjellige klasser av matriksharpiks.
- 25 For å fremstille komposittdele blir strenger av glassfibre ofte behandlet ytterligere i en off-line-impregneringsprosess med en polymerharpiks. Harpiksen kan være en termoherde, enten en- eller todelt, eller en termoplast. I et eksempel blir tidligere tildannede og limte, kontinuerlige glassfibre impregnert med en termoherdende harpiks og så trukket gjennom en oppvarmet pultruderingsdyse for å herde harpiksen og å fremstille
- 30 komposittgjenstanden som stigeskinner. I en slik off-line-prosess må de kontinuerlige glassfibre separeres på en eller annen måte for å tillate impregnering av harpiksen mellom fibrene, og så føres sammen. Dette krav resulterer så å si bestandig i bruken av ytterligere materiale som spredestenger, impregneringsbad og tørke- eller herdeovner. Disse typer prosesser har mangelen av at de føyer omkostninger og kompleksitet til
- 35 prosessen. I tillegg kan ekstra behandling av glassfibrene føre til brekkasje av de individuelle glassfilamenter og derved en nedbrytning og forringelse av egenskapene i komposittgjenstanden. Mens derfor slike off-line-prosesser kan være effektive, er de

tidkrevende og lite effektive (krever for eksempel ytterligere prosessstrinn), og derfor også kostbare.

I henhold til dette foreligger det et behov i denne teknikk for sikrere, mer effektive og
5 mere kostnadseffektive prosesser for påføring av en kjemisk behandlingsmasse på glass-
fibre, der viskositeten for den kjemiske behandlingsmasse er lav nok til tilstrekkelig å
fukte glassfibrene uten behovet for oppløsningsmiddel, der den kjemiske behandling
ikke krever bestrålingsherding og viskositeten for den påførte, kjemiske behandlings-
masse øker under dannelse av meget lite, hvis overhodet, vann, flyktig organisk karbon
10 (VOC) eller andre oppløsningsmiddeldamper, og der de resulterende, kjemisk behand-
lede fibre er egnet for etterfølgende bearbeiding til en komposittgjenstand. Det fore-
ligger også et behov for en inc-line-prosess for tildanning av på forhånd impregnerte
glasskomposittstrenger fra et antall kontinuerlig tildannede glassfibre som kjemisk
behandles på denne måte, der den resulterende prepregstreng er egnet for etterfølgende
15 in-line- eller off-line-bearbeiding til en komposittgjenstand.

Bruken av kompositter med fiber-armerte polymermatrikser er utbredt. Fiber-armerte,
polymere komposittprodukter er fremstilt ved bruk av et antall prosesser og materialer.
Som nevnt ovenfor involverer en slik prosess impregnering av en eller flere av strengene
20 eller bunter av armeringsfibre (for eksempel glassfibre, syntetiske fibre eller enkelte
andre armeringsfibre) med et termoplastisk materiale, og anvendelse av den resulterende
komposittstreng til støping av en komposittgjenstand. Disse komposittstrenger har vært
benyttet i form av kontinuerlige tråder (det vil si lange strenglengder) og diskrete pellets
(det vil si korte strenglengder). Fibrene fra komposittstrengene gir armeringen og det
25 termoplastiske materialet utgjør i det minste en del av matriksen for
komposittgjenstanden.

Det er ønskelig at hver fiberstreng er fullt impregnert med det termoplastiske matriks-
materialet, det vil si at det termoplastiske materialet i det vesentlige er jevnt fordelt over
30 hver bunt av fibre og mellom fibrene. På grunn av at alle fibre starter omgitt av matriks-
materialet, kan de fullt impregnerte fiberstrenger støpes mindre kostbart og mere effek-
tivt og de tilsvarende komposittgjenstander kan vise forbedrede egenskaper. Imidlertid
er det vanskelig og tidkrevende fullt ut å impregnere fiberstrenger med karakteristiske,
termoplastiske matriksmaterialer (for eksempel konstruksjonstermoplaster). Fullt ut å
35 impregnere strenger ved høye gjennomløpshastigheter er spesielt vanskelig, spesielt ved
gjennomløpshastigheter som karakteristisk foreligger under fremstilling av kontinuerlige
tildannede glassarmeringsfibre.

I et forsøk på fullt ut å impregnere kontinuerlig tildannede glassfiberstrenger, har antallet fibre som har vært benyttet for å tildanne hver streng (det vil si fiberdensiteten) vært redusert fra en typisk densitet på rundt 2000 fibre pr. streng til 1200 fibre pr. streng
 5 eller mindre, for å redusere den tid det tar å impregnere hver enkelt fiberstreng. Ved imidlertid å redusere antallet fibre i hver streng som bearbeides til et gitt tidspunkt, kan fremstillingsmengden og omkostningseffektiviteten for prosessen påvirkes ugunstig. I tillegg er full impregnering selv ved slik lavere strengdensitet fremdeles tilstrekkelig tidkrevende til å forhindre at sogar strenger med den lavere densitet blir fullt impregnert
 10 og bearbeidet ved de høye gjennomløpshastigheter som karakteristisk opptrer ved fremstilling av kontinuerlige armeringsfibre av glass.

I et forsøk på å oppnå høyere gjennomløp impregnerer en kjent prosess kun partielt fiberstrengen, og belegger strengen på enhetlig måte med termoplastisk matriksmateriale
 15 og etterlater en sentral kjerne av fibre som ikke er impregnert med termoplast. Denne belegning og partiell impregnering av strengen gjennomføres ved å trekke strengen gjennom det som tidligere har vært kalt en "trådbelegnings"-innretning. Trådbelegningsinnretninger som beskrevet i US 5 451 355 inkluderer karakteristisk en ekstruder for tilmatning av smeltet termoplastmatriksmateriale og en dyse med en
 20 innløpsåpning, en utløpsåpning og et belegningskammer mellom disse. Ekstruderen tilveiebringer smeltet, termoplastisk materiale til belegningskammeret. Strengen belegges og impregneres partielt med det termoplastiske matriksmaterialet etter hvert som det passerer gjennom belegningskammeret og belegningen omgjøres til et enhetlig sjikt når den belagte streng passerer gjennom utløpsmunningen i dysen. Den resulterende belagte streng benyttes enten i form av en tråd (det vil si i kompresjonsstøpe-
 25 anvendelser) eller kuttes til diskrete pellets (det vil si i injeksjonsstøpeanvendelser). Fordi strengen kun er partielt impregnert med det termoplastiske matriksmaterialet, kan strengen bearbeides ved relativt høye gjennomløp.

30 Imidlertid oppviser disse partielt impregnerte, tråd-belagte strenger også et antall problemer på grunn av den sentral kjerne av ikke-impregnerte fibre. Når de foreligger i pelletform, har fibre i den sentrale, ikke-impregnerte kjerne en tendens til å falle ut av termoplastbelegget. Når strengen foreligger i form av en tråd, er kjernefibre mindre tilbøyelige til å falle ut, men kjernen av disse belagte tråder må fremdeles impregneres i
 35 en viss grad for å optimalisere egenskapene for den resulterende komposittgjenstand. Impregnering av den sentrale kjerne av slike tråd-belagte tråder under støping kan være vanskelig og tidkrevende hvis ikke umulig som praktisk arbeid. Således kan støping

med tråd-belagte tråder forårsake en reduksjon av de totale produksjonshastigheter i stedet for en ønsket økning.

Det foreligger derfor et behov for å kunne produsere fullt impregnert fiberstrenger ved
5 ennu høyere gjennomløpshastigheter, selv når hver streng har en relativt høy fiber-
densitet, der de resulterende komposittstrenger, enten i tråd- eller pelletform, er egnet
for støping av fiber-armerte termoplastgjenstander.

US 4 486 373 beskriver en vandig off-line impregneringsprosess. I motsetning til dette
10 omfatter foreliggende oppfinnelse en in-line impregnering. Off-line prosessen medfører
nødvendigvis ekstra trinn og er lite miljøvennlig. Slike prosesser kan heller ikke
gjennomføres ved hastighetene for typiske wire-belegningsprosesser.

En gjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe en fordelaktig prosess for påføring av en
15 kjemisk behandlingsmasse på fibre slik at de belagte fibre kan omdannes til
komposittstrenger som kan benyttes ved tildanning av komposittgjenstander. En ytter-
ligere gjenstand er å tilveiebringe en slik prosess som gir fibre som grundig er impreg-
nert med den kjemiske behandlingsmasse.

20 Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av et
komposittprodukt omfattende fremstilling av et termoplast-omhyll
komposittstrengmateriale for bruk i et matriksmateriale, omfattende:

å tildanne et antall fibre ved bruk av en in-line prosess som inkluderer kontinuerlig
25 tildanning av nevnte antall fibre fra et smeltet glassmateriale;

å påføre en kjemisk behandlingsmasse i en mengde tilstrekkelig til å belegge i det
vesentlige alle fibre omfattende armeringsfibre for å danne forimpregnerte fibre, hvori
den kjemiske behandlingsmasse er kompatibel med matriksmaterialet;

30 samling av de forimpregnerte fibre til en forimpregnert streng med den kjemiske
behandlingsmasse anordnet mellom i det vesentlige alle fibre; og

omhylling av den på forhånd impregnerte streng ved en prosess som inkluderer tråd-
35 belegning av den forimpregnerte streng med et termoplastmateriale under dannelsen av et
termoplastbelegg og å omdanne termoplastbelegget til en termoplastisk hylse under
fremstilling av en termoplast-omhyllt komposittstreng.

I en foretrukken utførelsesform blir den termoplast-omhyllede komposittstreng kuttet til lengder for å danne et antall pellets. Alternativt kan den termoplast-omhyllede komposittstreng pakkes som en tråd. I en utførelsesform inkluderer armeringsfibre på forhånd tildannede armeringsfibre. Antallet fibre kan også omfatte matriksfibre. Fremgangsmåten kan også videre omfatte trinn som fremstilling av armeringsfibre ved en prosess som omfatter kontinuerlig tildanning av armeringsfibre fra smeltet glass eller på forhånd tildanning av matriksfibre fra et polymermateriale. Eventuelt kan metoden omfatte fremstilling av armeringsfibre in-line ved en prosess som inkluderer kontinuerlig tildanning av armeringsfibre fra et smeltet glassmateriale. Den kjemiske behandling som benyttes ved en slik måte kan omfatte vann og et organisk materiale i en mengde som utstyrer den på forhånd impregnerte streng med et innhold av organisk materiale fra rundt 2 til rundt 25 vekt-%, der i det vesentlige alt vann i det kjemiske behandlingsmiddel er fordampet før samlingstrinnet. Det organiske materialet kan være et faststoff eller en væske dispergert eller emulgert i vannet. Mere spesielt er innholdet av organiske materiale fra rundt 2 til rundt 15 vekt-%, og fordampingstrinnet omfatter oppvarming av den kjemiske behandlingsmasse etter påføringstrinnet og aller helst angår oppfinnelsen et innhold av organisk materiale fra rundt 6 til rundt 7 vekt-%, der oppvarmingstrinnet tilveiebringer varmeenergi til den kjemiske behandlingsmasse fra en ytre kilde eller fra et antall fibre. I en utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse termo-avbindende og fremstillingen av den termoplast-omhyllede komposittstrengmaterialet omfatter videre trinnet med partiell herding av den kjemiske behandlingsmasse etter påføringstrinnet. Den kjemiske behandlingsmasse er fortrinnsvis i det vesentlige oppløsningsmiddelfri og i det vesentlige ikke-fotoavbindende og det organiske materialet omfatter en filmdanner og et koblingsmiddel. I en utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse termoplastisk, filmdanneren inkluderer en lavmolekylvektstermoplastpolymer og koblingsmidlet inkluderer en funksjonalisert, organisk substrat. I en ytterligere utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse termo-avbindende, filmdanneren inkluderer minst en av en multifunksjonell monomer og en lavmolekylvektsmonofunksjonell monomer og koblingsmidlet inkluderer et funksjonalisert, organisk substrat. Metoden kan videre omfatte kombinerende av den termoplast-omhyllede komposittstreng med matriksmateriale for å danne en komposittformulering og støping av denne. Videre kan metoden omfatte tildanning av termoplast-omhyllende komposittstreng til pellets og støping av disse pellets kombinert med et harpiksholdig matriksmateriale for å danne en fiber-armert komposittgjenstand. Oppfinnelsen er også rettet mot fremgangsmåter som fremstilles ved bruk av slike metoder.

Den kjemiske behandlingsmasse kan påføres i en mengde fra rundt 0,1 til rundt 1 vekt-% for å lime antallet av fibre, eller i en mengde fra rundt 2% til rundt 25 vekt-% for å preimpregnere antallet fibre. Fibrene kan videre omfatte polymere matriksfibre. I en foretrukken utførelsesform omfatter armeringsfibrene glassarmeringsfibre og oppvarmingstrinnet omfatter tilførsel av varmeenergi til den påførte kjemiske behandlingsmasse fra glassarmeringsfibrene der glassarmeringsfibrene har en temperatur fortrinnsvis fra rundt 150°C til rundt 350°C og fortrinnsvis fra rundt 200°C til rundt 300°C, under påføringstrinnet. Armeringsfibrene kan omfatte på forhånd dannede armeringsfibre, der fremgangsmåten videre omfatter et trinn med forvarming av de på forhånd dannede armeringsfibre. Videre kan armeringsfibrene omfatte glassfibre der metoden videre omfatter tildanning av glassfibre fra en kilde for smeltet glassarmeringsmateriale og der oppvarmingstrinnet omfatter tilførsel av varmeenergi bibeholdt i glassarmeringsfibrene fra tildanningstrinnet til den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Oppvarmingstrinnet kan inkludere tilførsel til den påførte, kjemiske behandlingsmasse av varmeenergi fra en kilde utvendig for antallet av fibre. Fordelaktig er den kjemiske behandlingsmasse termoherdende og varmetrinnet herder i det minste en del av den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Alternativt er den kjemiske behandlingsmasse termoplastisk og oppvarmingstrinnet reduserer viskositeten for i det minste del av den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Metoden kan videre omfatte et trinn med samling av de belagte fibre til en komposittstreng og oppvarmingstrinnet kan inntre etter samletrinnet. Den kjemiske behandlingsmasse kan inneholde et organisk materiale og komposittstrengen ha et innhold av organiske materiale fra rundt 2 til rundt 25 vekt-%. Metoden kan også inkludere et trinn med tildanning av komposittstrengen til en komposittgjenstand med antallet av fibre anordnet i en matriks tildannet i det minste delvis ved den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Antallet av fibre inkluderer polymere matriksfibre som utgjør i det minste en del av matriksen i komposittgjenstanden. Tildanningstrinnet kan videre gjennomføres in-line med samletrinnet. I tillegg kan armeringsfibre og matriksfibre sammenfiltres for å gi antallet av fibre. Påføringstrinnet kan involvere samtidig belegning av armeringsfibrene og matriksfibrene med den kjemiske behandlingsmasse.

En kjemisk behandlingsmasse for påføring på fibre for bearbeiding til en komposittstreng som kan benyttes for anordning i et matriksmateriale under dannelse av en fiber-armert komposittgjenstand omfatter: en filmdanner omfattende minst en av en multifunksjonell monomer og en lavmolekylvektsmonofunksjonell monomer; og et koblingsmiddel omfattende et funksjonalisert, organisk substrat. Den kjemiske behandlingsmasse er termo-avbindbar, i det minste partielt varmeherdbar, i det

vesentlige oppløsningsmiddelfri og i det vesentlige ikke-fotoavbindbar. Eventuelt kan behandlingsmassen inkludere et bearbeidingshjelpemiddel, for eksempel en epoksyfunksjonell viskositetsmodifiserer eller butoksyetylstearat. I en foretrukken utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse varmeherdbar ved en temperatur fra
 5 rundt 150°C til rundt 350°C. Filmdanneren kan omfatte en monomer valgt blant polyesteralkyd, epoksyharpikser og forbindelser inneholdende funksjonelle glycidyletergrupper. Filmdanneren kan også omfatte minst en valgt blant uretaner, vinylestere, aminosyre, reaktive Deals Alder-specier og Cope-omleiringsforbindelser. Fortrinnsvis har den kjemiske behandlingsmasse en viskositet opptil 300 cPs ved en
 10 temperatur i området rundt 93°C til rundt 110°C.

En ytterligere kjemisk behandlingsmasse for påføring på fibre for bearbeiding til en komposittstreng som kan benyttes for anordning i et matriksmateriale for å danne en fiber-armert komposittgjenstand omfatter en filmdanner omfattende minst et
 15 termoplastisk lavmolekylvektspolymermateriale og et koblingsmiddel omfattende et funksjonalisert, organisk substrat der den kjemiske behandlingsmasse er termoplastisk, i det vesentlige oppløsningsmiddelfri og i det vesentlige ikke foto-avbindende. Eventuelt kan behandlingshjelpemidlet omfatte et bearbeidingshjelpemiddel. Den termoplastiske lavmolekylvektspolymer kan omfatte en krakket polyester eller et polyamid der
 20 polyesteren eller polyamidet fortrinnsvis er valgt blant polyetylentereftalat, polybutyilentereftalat og nylon. I en foretrukken utførelsesform omfatter behandlingsmassen et bearbeidingshjelpemiddel inkludert en monomerekvivalent valgt blant di-n-butyltereftalat, dibenzoatester av 1,4-butandiol, dietyltereftalat, dibenzoatester av etylenglykol, kaprolakton, addukt av adipoylklorid og n-aminoheksan og addukt av
 25 1,6-heksandiamin og heksanoylklorid. Fortrinnsvis har den kjemiske behandlingsmasse en viskositet opptil rundt 300 cPs ved en temperatur i området rundt 93°C til rundt 110°C.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer videre et komposittprodukt, kjennetegnet ved at
 30 det omfatter et antall termoplast-omhyllende komposittstrenger som kan anvendes ved tildanning av en fiber-armert komposittgjenstand inneholdende et matriksmateriale, idet hver av de termoplast-omhyllende komposittstrenger omfatter en på forhånd impregnert streng omfattende et antall samlede fibre fremstilt ved bruk av en in-line prosess som inkluderer kontinuerlig tildanning av nevnte antall fibre fra et smeltet glassmateriale,
 35 inkludert armeringsfibre som i det vesentlige er belagt med en termoplastisk eller termoavbindende kjemisk behandlingsmasse som er kompatibel med matriksmaterialet, der den kjemiske behandlingsmasse er termoherdende i det vesentlige oppløsningsmid-

delfri og i det vesentlige ikke-fotoherdende, og omfatter (i) en filmdanner inneholdende minst en av en multifunksjonell monomer og en lavmolekylvektsmonofuksjonell monomer og (ii) et koblingsmiddel inneholdende et funksjonalisert, organisk substrat.

- 5 Andre gjenstander, trekk og fordeler ved de forskjellige aspekter av oppfinnelsen vil bli åpenbare fra den følgende detaljerte beskrivelse av oppfinnelsen og dens foretrukne utførelsesformer i sammenheng med de vedlagte, illustrerende tegninger, der:

Figur 1 er en perspektivskisse av en utførelsesform av en apparatur for kjemisk
10 behandling av fibre som kontinuerlig dannes fra et smeltet materiale og er egnet for fremstilling av en komposittgjenstand;

figur 2 er en perspektivskisse av en annen utførelsesform av et system for kjemisk
15 behandling av fibre der en varmegiver er anordnet mellom en fiberdannende mekanisme og en kjemikaliebehandlingsapplikator;

figur 3 er en perspektivskisse av en ytterligere utførelsesform av en apparatur for
20 kjemisk behandling av fibre som kontinuerlig dannes fra et smeltet materiale og på forhånd dannede fibre som trekkes fra fiberpakker;

figur 4 er en perspektivskisse av en utførelsesform av en apparatur for fremstilling og
derefter hakking av en termoplast-omhyllt komposittstreng av på forhånd
25 impregnerte armeringsfibre til et antall pellets egnet for støping til en termoplastisk, fiber-armert komposittgjenstand;

figur 5 er et planriss av en oppviklingsinnretning for oppvikling av en termoplast-
omhyllt komposittstreng til en trådpakke egnet for støping til en fiber-armert,
termoplastisk komposittgjenstand; og

30 figur 6 er en perspektivskisse av en ytterligere utførelsesform av en apparatur for fremstilling og så hakking av en termoplast-omhyllt komposittstreng av på forhånd impregnerte fibre til et antall pellets egnet for støping til en fiber-armert termoplastkomposittgjenstand.

35 **Opppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser.**

Et generelt trekk ved oppfinnelsen angår i det vesentlige oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser for påføring på fibre som skal bearbeides til kompositt-

gjenstander. En eller flere kjemiske behandlingsmasser kan bringes på fibre, for eksempel med en eller flere konvensjonelle applikatorer, for eksempel å lime og/eller forimpregnere et tilstrekkelig antall armeringsfibre for å oppnå de ønskede komposittegenskaper.

5

Mere spesielt blir fibre eller filamenter limt og/eller forimpregnert med en kjemisk behandlingsmasse. Denne har en lav viskositet, er i det vesentlige fri for ikke-reagerende oppløsningsmiddel og herdes ikke ved aktinisk stråling. Den lave viskositet kan oppnås ved å velge bestanddeler med relativt lav molekylvekt for den kjemiske

10

behandlingsmasse.

Varmeenergi kan benyttes for å redusere viskositeten og å forbedre fukteevnen for den kjemiske behandlingsmasse etter at denne er bragt på fibre. I tillegg eller alternativt kan varmeenergi benyttes for å øke molekylvekten i eller på annen måte herde (for eksempel tverrbinde eller på annen måte å øke molekylvekten for), den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Alternativt tilføres ingen varmeenergi til den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Uansett hvorvidt varme benyttes, er det liten, hvis overhodet noen generering av vanndamp, flyktig organisk karbon (VOC)-damp eller annen oppløsningsmiddeldamp.

20

De resulterende, kjemisk behandlede fibre er egnet for tildanning av en komposittstreng, for eksempel en forimpregnert streng eller såkalt prepreg. Komposittstrengen kan deretter behandles in-line til en komposittgjenstand med armeringsfibre anordnet i et polymert matriksmateriale.

25

En apparatur egnet for fremstilling av en eller flere komposittstrenger i tråd- eller pelletform som er egnet for støping til en fiber-armert, termoplastisk komposittgjenstand inkluderer en kilde for armeringsfibre og, eventuelt, en kilde for en eller flere andre fibertyper. En slik kilde er en bøssing av smeltet armeringsmateriale (for eksempel glass) hvorfra kontinuerlige armeringsfibre kan trekkes i tilstrekkelig antall til å danne minst en andel av, hvis ikke hele strengen. Det kan også være ønskelig at kilden for armeringsfibre er en eller flere spoler eller andre pakker av på forhånd tildannede armeringsfibre. En kilde for på forhånd fremstilte armeringsfibre kan benyttes i kombinasjon med en kilde for kontinuerlig tildannede armeringsfibre. Fiberkilden kan også inkludere matriksfibre som fremstilles kontinuerlig, for eksempel fra en bøssing eller en spinner og/eller tildannes på forhånd og leveres i egnede forpakninger som spoler.

35

Der glassarmeringsfibre tildannes, former fiber-tildanningsmekanismen fibrene fra en kilde for smeltet glassfibermateriale, for eksempel en konvensjonell glassfiberfremstillingsbøssing. Fiberdannelse operasjonen kan gjennomføres off-line fra eller in-line med resten av apparaturen. Når fibre tildannes er glassarmeringsfibre, tildanner fiberfremstillingsmekanismen fibrene fra en kilde for smeltet glass som armeringsfiber-
5 materiale. I en utførelsesform tildanner fiberfremstillingmekanismen fibrene slik at de gir varmeenergi en viss tid etter at de er fremstilt.

En applikator benyttes for påføring av kjemisk behandlingsmasse på i det vesentlige alle
10 fibre. Applikatoren kan være av en hvilken som helst konvensjonell type eller enhver annen konstruksjon som er egnet for påføring av den ønskede type av, og mengde av, kjemisk behandlingsmasse. Applikatoren kan være anordnet in-line med fiberfremstillingsmekanismen for påføring av kjemisk behandlingsmasse på fibre under dannelsen av et antall belagte fibre. Applikatoren legger på den kjemiske behandlingsmasse som er
15 i det vesentlige fri for oppløsningsmiddel og i det vesentlige ikke-fotoavbindende.

En utførelsesform av apparaturen inkluderer et applikatorsystem som legger den kjemiske behandlingsmasse på når fibre befinner seg ved en høyere temperatur enn den for den pålagte kjemiske behandlingsmasse. Når denne masse legges på, har fibre
20 en tilstrekkelig høy temperatur til å tilveiebringe nok varmeenergi til å bringe den påførte masse til lavere viskositet eller til i det minste partiell varmeherding (hvis for eksempel den kjemiske behandlingsmasse er en varme-avbindende type) eller begge deler. Temperaturen i fibre når den kjemiske masse bringes på, er imidlertid ikke tilstrekkelig til å forårsake signifikant dekomponering av den påførte masse. Tempe-
25 raturdifferansen mellom påført kjemisk masse og fibre på hvilke massen avsettes, kan oppnås ved å innarbeide en varmegiver eller "opprettholder" som en del av applikatorsystemet. Denne temperaturdifferanse kan også oppnås ved å anbringe applikatoren nær nok (for eksempel ved siden av) fiberfremstillingsmekanismen slik at fibre har en tilstrekkelig høyere temperatur enn den kjemiske masse når denne påføres. Et slikt
30 applikatorsystem kan inkludere en varmeholder anordnet for å understøtte opprettholdelse av temperaturen i fibre eller for i det minste å redusere temperaturfallhastigheten under og/eller etter at den kjemiske masse er påført.

En samlesko eller en hvilken som helst annen egnet innretning benyttes for å samle de
35 belagte fibre til i det minste en streng. Strengen kan så belegges eller omhylleres med et egnet polymermateriale, fortrinnsvis en termoplast, og omdannes til den ønskede komposittgjenstand.

Materialet som benyttes for å belegge eller å omhulle den kjemisk behandlede streng kan tilveiebringes fra en kilde for termoplastisk materiale, for eksempel en ekstruder. For å belegge den behandlede streng og å danne omhylllet komposittstreng, kan den

5 behandlede streng trekkes eller på annen måte føres gjennom en egnet belegningsinnretning. For eksempel kan omhyllende komposittstrenger tildannes ved å trekke eller på annen måte å føre et antall strenger gjennom et tilsvarende antall dyser der hver dyse har minst en utløpsåpning dimensjonert for å forme belegget til en termoplastisk hylse med ønsket tykkelse (for eksempel for å gi et vektforhold termoplast:glass i området rundt

10 30:70 til rundt 70:30).

Fortrinnsvis benyttes en trådbelegger for å omhulle strengene. En trådbelegger er en innretning eller en gruppe innretninger som er i stand til å belegge en eller flere strenger med plastmateriale for derved å danne en omhylling eller hylse med relativt enhetlig

15 tykkelse, på hver streng. Fortrinnsvis omfatter trådbeleggeren en form for dyse som former hylsen til ønsket, enhetlig tykkelse og/eller tverrsnitt.

Strengen mates eller føres gjennom belegningsinnretningen ved bruk av egnet apparatur. For eksempel kan en trekker benyttes for å trekke strengen gjennom trådbeleggeren.

20 Denne trekker kan være separat eller en del av trådbeleggeren. En hakker kan tilpasses til også å virke som trekker eller understøtte en slik ved trekking av strengen gjennom trådbeleggeren.

Den resulterende belagte eller omhyllende komposittstreng kan kuttes eller på annen måte

25 separeres til diskrete lengder for å tildanne et antall omhyllende komposittpellets, eller vikles eller pakkes på annen måte for å oppnå en omhyllt komposittråd. Den kjemiske behandlingsmasse understøtter å holde fibrene sammen i hver polymer-omhyllende komposittpellet eller -tråd.

30 En komposittgjenstand kan fremstilles ved å støpe en eller flere av de omhyllende komposittstrenger, for eksempel i pellets, tråd eller annen form. Omhyllingen for de omhyllende komposittstrenger kan utgjøre i det minste en del av eller hele matriksen for komposittgjenstanden som skal tildannes. Eksempler på støpeprosesser som kan benyttes for å tildanne komposittgjenstanden inkluderer sprøytetøping, kompresjons-

35 støping eller andre egnede støpeteknikker.

Figurene 1 til 3 viser en foretrukken utførelsesform for kjemisk å behandle et antall fibre 10 som er egnet for fremstilling av en komposittgjenstand. En typisk komposittgjenstand omfatter et antall armeringsfibre 12 anordnet i en matriks av polymermaterialet.

- 5 I tillegg til armeringsfibre 12 kan fibre 10 også inkludere andre typer fibre som er egnet for fremstilling av komposittgjenstander, for eksempel matriksfibre 13. Matriksfibre 13 fremstilles fortrinnsvis fra et polymert matriksmateriale og utgjør i det minste en del av matriksen. Armeringsfibre 12 kan være glass som kontinuerlig kan trekkes fra en kilde for smeltet glassarmeringsmateriale (for eksempel en konvensjonell glass-
10 fiberfremstillingsbøssing som vist i figurene 1 og 2). Kontinuerlig fremstilte glassarmeringsfibre er særlig fordelaktige fordi varmeenergi forblir i glassfibre fra til-danningsprosessen og kan senere benyttes for effektivt å gi varme som videreføres til den kjemiske behandlingsmasse. I tillegg til eller i stedet for å benytte kontinuerlig fremstilte glassfibre, kan armeringsfibre 12 inkludere på forhånd fremstilte armerings-
15 fibre fremstilt fra glass og/eller syntetisk armeringsmateriale.

Uttrykket “på forhånd tildannede” henviser til fibre som er fremstilt off-line før de mates til eller utstyres med kjemisk behandlingsmasse ifølge oppfinnelsen. Uttrykket “glass” betyr et uorganisk smeltet produkt som størkner til fast, ikke-krystallinsk tilstand
20 ved avkjøling og er ment å inkludere vanlige silikatglass så vel som glassaktige mineralmaterialer som er egnet for fremstilling av armeringsfibre, for eksempel bor-silikatglass, glassull, stenull, slagull og mineralull. I motsetning til dette er “syntetiske” armeringsmaterialer ikke-glassmaterialer som Kevlar®, karbon eller grafitt, silisiumkarbid (SiC), og andre ikke-glassmaterialer som har egnede armeringskarakteristika. Når
25 det benyttes fibre som er fremstilt fra forskjellige materialer, er det ment at den samme eller forskjellige kjemiske behandlingsmasser kan benyttes for hver fibertype.

I en utførelsesform blir den kjemiske behandlingsmasse bragt på ifølge metoder og ved bruk av apparaturer som benytter varmeenergi for å bevirke i det minste en av to for-
30 andringer i de påførte kjemikalier. Varmeenergi kan benyttes for å redusere viskositeten, noe som forbedrer fukteevenen for en kjemisk behandlingsmasse som er bragt på fibre. Alternativt, eller i tillegg, kan varmeenergi benyttes for å øke molekylvekten i eller på annen måte herde den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Figurene 1 og 2 viser eksempler på utførelsesformer av apparatur og metoder for påføring av kjemiske
35 behandlingsmasser.

Den kjemiske behandlingsmasse som benyttes for å belegge fibre 10 har en relativt lav molekylvekt og viskositet sammenlignet med matriksmaterialet og er også i det vesentlige fritt for ikke-reagerende oppløsningsmiddel. Et "ikke-reagerende oppløsningsmiddel" (for eksempel vann og visse organiske oppløsningsmidler) er et oppløsningsmiddel som fordamper ut av den kjemiske behandlingsmasse i nærvær av varmeenergi heller enn å reagere med en bestanddel i den kjemiske masse eller i matriksmaterialet. Den kjemiske behandlingsmasse er i det vesentlige "oppløsningsmiddelfri", det vil si i det vesentlige fri for et slikt i det vesentlige ikke-reagerende oppløsningsmiddel.

10 Sålde kan det foreligge spor av et ikke-reagerende oppløsningsmiddel i den kjemiske behandlingsmasse, men mengden av slikt oppløsningsmiddel som er til stede er ikke stor nok i seg selv til signifikant å redusere viskositeten i den kjemiske behandlingsmasse (det vil si påvirke evnen hos massen til å fukte fibre). I tillegg er de påførte, 15 kjemiske behandlingsmasser i det vesentlige frie for alle ikke-omsettbare oppløsningsmidler slik at ingen vesentlig mengde vanddamp, VOC-damp eller annen oppløsningsmiddeldamp genereres når den kjemiske behandlingsmasse oppvarmes, inkludert under støping av komposittgjenstanden. Med i det vesentlige oppløsningsmiddelfri kan oppfinnelsens kjemiske behandlingsmasse få sin viskositet redusert og/eller varmeherdes 20 uten vesentlig tap av masse. Således forblir mesteparten av den kjemiske behandlingsmasse som påføres på fibre, på disse.

At den kjemiske behandlingsmasse er oppløsningsmiddelfri, forhindrer imidlertid ikke bruken av et eller flere additiver i den kjemiske behandlingsmasse som er oppløselige 25 eller kompatible med de andre bestanddeler (for eksempel koblingsmiddel). For eksempel kan en kompatibel viskositetsmodifiserer som Heloxy® (funksjonell epoksy-modifiserer), tilgjengelig fra Shell Chemical Company, for eksempel en diglycidyleter av 1,4-butandiol (Heloxy-modifiserer 67) eller en polyglycidyleter av ricinusolje (Heloxy-modifiserer 505), benyttes i et filmfremstillingssystem for interaksjon eller 30 omsetning med en eller flere andre bestanddeler for å redusere viskositeten for den kjemiske behandlingsmasse i stedet for å drives av i form av en damp ved nærvær av varmeenergi.

Den kjemiske behandlingsmasse er heller ikke herdbar på grunn av aktinisk stråling (det 35 vil si ikke foto-avbindende) i noen vesentlig grad. Dette betyr at den kjemiske behandlingsmasse ikke reagerer fotokjemisk for herding eller signifikant å øke viskositeten under innvirkning av aktinisk stråling.

Den kjemiske behandlingsmasse som kan være termoherdende eller termoplastisk av natur benyttes for liming og/eller forimpregnering av antallet av armeringsfibre 12 som trenger å oppnå de ønskede komposittegenskaper. Den kjemiske behandling kan også
5 benyttes for liming og/eller forimpregnering av andre typer av fibre, for eksempel fibre 13 fremstilt fra et polymert matriksmateriale.

Matriksfibrene kan enten tildannes kontinuerlig in-line eller tildannes på forhånd og deretter benyttes for å utgjøre en del av eller all matriks i komposittgjenstanden. Der det
10 benyttes matriksfibre, kan trinnet med påføring av den kjemiske behandlingsmasse inkludere liming og/eller forimpregnering av matriksfibrene med den samme eller en annen kjemisk behandlingsmasse som bringes på armeringsfibrene.

I de fleste tilfeller er forimpregnering og også liming ønskelig og derfor er det foretrukket at den samme kjemiske behandlingsmasse benyttes både for liming og for
15 impregnering av fibre 10. Eventuelt kan imidlertid en kjemisk behandlingmasse benyttes for å lime armerings- og/eller matriksfibrene og en annen kjemisk behandling benyttes for å forimpregnere armerings- og/eller matriksfibrene. Hvis det benyttes forskjellige typer matriksfibre, kan det være fordelaktig at en annen kjemisk behandlings-
20 masse bringes på hver type matriksfiber.

Liming av fibre involverer påføring av minst et monosjikt av den kjemiske behandlingsmasse på overflaten av hver fiber. Glassarmeringsfibre 12 ansees vanligvis som limt når et innhold av kjemisk behandlingsmasse i størrelsesorden 0,1 til 1,0%, for eksempel
25 rundt 0,5%, alt beregnet på vekten av den totale vekt av de behandlede fibre, bringes på fibre 12. Forimpregnering involverer belegning eller på annen måte påføring av en tilstrekkelig mengde av den kjemiske behandlingsmasse på et antall fibre for i det vesentlige å fylle inn rommene mellom fibre 10 tildannes til en bunt eller streng 14. En bunt eller streng 14 av glassarmeringsfibre 12 ansees vanligvis som for-
30 impregnert når strengen 14 har et innhold av kjemisk behandlingsmasse fra rundt 2 til rundt 25 vekt-%.

Fibre 10 kan limes uten å bli forimpregnert samtidig, for eksempel når den kjemiske behandlingsmasse bringes på i liten mengde og/eller når den har tilstrekkelig lav viskositet. Viskositeten for en kjemisk behandlingsmasse kan justeres ved å justere tempe-
35 raturen. For eksempel kan viskositeten i behandlingsmassen justeres på hensiktsmessig måte etter påføring ved bruk av varmen som er til stede i fibre 10.

Fortrinnsvis blir minst armeringsfibrene 12 i strengfibrene 10 belagt med kjemisk behandlingsmasse i en mengde fra rundt 2 til rundt 15 vekt-%, helt fra rundt 5 til rundt 15 vekt-% og aller helst rundt 8 vekt-%, alt beregnet på vekten av behandlede fibre. En konvensjonell brann-LOI-metode kan benyttes for å bestemme hvor mye av den påførte kjemiske behandlingsmasse som befinner seg på fibrene 12 som fortrinnsvis er av glass.

Et foretrukket LOI-område eller -verdi er den som gir den ønskede komposittstreng-egenskaper til lavest mulig omkostninger. Ved en LOI-verdi på 8%, er prøvestrenger 14 funnet å være godt impregnert, men ikke fuktige ved grep. LOI-verdier som er for lave, kan forårsake forstyrrelser i strengen 14 (det vil si brekkasje av et antall individuelle glassfibre i strengen) ved efterfølgende in-line- eller off-line-behandling eller -prosessering. Jo mere kjemisk behandlingsmasse som tilsettes, jo mer vil dog sluttproduktet koste. Høyere LOI-verdier kan også tappe lavviskositetskomponenter ut av strengen 14. I ethvert tilfelle er en LOI-verdi fra rundt 25 til rundt 40 vekt-% foretrukket for fremstilling av en komposittgjenstand der all matrikspolymer tilveiebringes fra komposittstrengen 14.

Således kan fibrene 10 behandles kjemisk i henhold til oppfinnelsen for å danne en prepreg (forimpregnert komposittstreng) 14, eller en komposittstreng 14 som kun inneholder limte fibre 10. En eller flere av komposittstrengene 14 kan derefter bearbeides in-line eller off-line til et antall komposittgjenstander. For eksempel kan trinnet med tildanning av komposittstrengen gjennomføres in-line med et samletrinn. Eksempler på komposittgjenstander som strengen 14 kan omformes til, er matter, tekstiler, ark, plater, filamentviklede rør, pultruderte gjenstander eller spray-up-gjenstander (pistolroving). Strengene 14 kan også hakkes til lengder eller pellets som er egnet for bruk ved sprøyte- eller annen støping for fremstilling av komposittgjenstander.

Generelt omfatter en kjemisk behandlingsmasse ifølge oppfinnelsen en filmdanner og et koblingsmiddel. Filmdanneren danner et sjikt av polymermaterialer rundt hver fiber som er belagt med den kjemiske behandlingsmasse. Koblingsmidlet understøtter binding eller kobler på annen måte filmdanneren til i det minste armeringsfiberen. Koblingsmidlet, hvis det benyttes, kan også velges for å understøtte filmdannerreaksjonen eller en interaksjon med det polymere matriksmaterialet.

Den påførte, kjemiske behandlingsmasse oppfører seg som en termo-avbinder eller en termoplast. Videre kan behandlingsmassen både ha termo-avbindende og termoplastiske komponenter, det vil si at behandlingsmassen kan inneholde en i det vesentlige termoplastisk polymer med reaktive endegrupper som kan delta i en termo-avbindings/-herde-
 5 reaksjon. Filmdannere som benyttes i begge typer kjemiske behandlingsmasse kan være det samme polymere materialet som benyttes for komposittmatriksen.

En kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type er partielt eller fullt ut varmeherdbare og i det vesentlige ikke foto-avbindende og kan benyttes med et polymert
 10 matriksmateriale som enten er termo-avbindende eller en termoplast. Hvis den kjemiske behandlingsmasse oppfører seg som en termo-avbindende masse, kan tilført varmeenergi i det minste delvis herde og forårsake en økning av viskositeten av minst en del av den påførte kjemiske behandlingsmasse som herdes. En foretrukken kjemisk behandlingsmasse er varmeherdbar ved temperaturer rundt 350°C og under.

15 I eksempler på termo-avbindende kjemiske behandlingsmasser omfatter filmdanneren fortrinnsvis enten en eller flere relativt lavmolekylvektsmonofunksjonelle monomerer, en eller flere relativt lave eller høymolekylvektsmultifunksjonelle monomerer, eller en kombinasjon derav. En monofunksjonell monomer har et reaksjonssete pr. molekyl,
 20 mens en multifunksjonell monomer har to eller flere reaksjonsseter pr. molekyl. Monomeren er varmeherdbar uten å generere noen vesentlig mengde vanndamp, flyktig organisk karbondamp eller annen oppløsningsmiddeldamp. For eksempel kan filmdanneren som benyttes i en kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type inkludere minst en funksjonell lavmolekylvektmonomer fra gruppen som for eksempel
 25 omfatter et polyesteralkyd, en epoksyharpiks og en kombinasjon av funksjonelle glycidyletergrupper tilstrekkelig til å danne en film på hver fiber uten å utgjøre en epoksyharpiks. Andre egnede, funksjonelle monomerer for anvendelse som hele eller en del av filmdanneren er uretan, vinylester, aminsyre, reaktive Diels Alder-specier (som diener eller dienofiler) og molekyler som kan undergå Cope-omleiring. Molekylvekten
 30 for de funksjonelle monomerer er hensiktsmessig lav sammenlignet med matriksmaterialet for å oppnå en kjemisk behandlingsmasse med lav viskositet.

I eksempler på kjemiske behandlingsmasser av termoplasttype omfatter filmdanneren fortrinnsvis minst et termoplastisk lavmolekylvektspolymermateriale som har en relativt
 35 lav viskositet ved forhøyede temperaturer. Termoplaster har vanligvis relativt høye molekylvekter og således høye viskositeter, sammenlignet med typiske ikke-herdede termo-avbindere. Imidlertid kan slike høymolekylvektstermoplaster fremdeles benyttes i

filmdanneren i en kjemisk behandlingsmasse av termoplasttypen hvis den krakkes eller på annen måte bearbeides til tilstrekkelig lav molekylvekt. Høymolekylvektstermoplaster som for eksempel polyetylentereftalat (PET), polybutylentereftalat (PBT) og andre polyestere, og polyamider som nylon, kan krakkes for dette formål.

5 Slike termoplaster har, selv når de har krakket, en uønsket høy viskositet. I slike tilfeller kan et prosessbearbeidingsmiddel eller en viskositetsmodifiserer benyttes i filmdanner-systemet. For eksempel kan en monomerekvivalent av termoplastmateriale eller en blanding av en monomerekvivalent og en oligomer (for eksempel et krakket termoplast-
10 materiale), benyttes som bearbeidingshjelpemiddel med en høymolekylvektstermoplast. Eksempler på termoplastiske monomerekvivalenter er di-n-butyltereftalat og dibenzoat-esteren av 1,4-butandiol for PBT'er; dietyltereftalat og dibenzoat-esteren av etylenglykol for PET'er; og kaprolakton, adduktet av adipoylchlorid og n-aminoheksan, og adduktet av 1,6-heksandiamin og heksanoylchlorid for nylonen. I disse eksempler kan monomer-
15 ekvivalentmolekyler virke som bearbeidingshjelpemidler for å tillate at høymolekylvektstermoplaster som PBT, PET og nylon utgjør minst en del av filmdanneren i den kjemiske behandlingsmasse.

De ovenfor nevnte eksempler på monomerekvivalente bearbeidingshjelpemidler kan
20 benyttes med andre termoplaster og/eller de kan gjøres reaktive og benyttes med termo-avbindere eller termoplaster. Tilfredsstillende resultater har vært oppnådd ved bruk av butoksyetylstearat (BES) som bearbeidingshjelpemidler i BES-holdige behandlingsmasser som beskrevet i eksemplene nedenfor for termo-avbindende matrikser. Fortrinnsvis inneholder slike bearbeidingshjelpemidler de samme typer av funksjonelle
25 grupper som matrikspolymeren. Det kan være myriader av molekyler og/eller kombinasjoner av molekyler som kan være brukbare som monomerekvivalente bearbeidingshjelpemidler.

Hvis den kjemiske behandlingsmasse oppfører seg som en termo-avbinder, blir et oppvarmingstrinn fortrinnsvis benyttet for i det minste partielt å herde den påførte, kjemiske
30 behandlingsmasse og å gi økning i viskositeten av i det minste en del av den påførte, kjemiske behandlingsmasse som herdes (det vil si den del som mest direkte eksponeres for varme). Viskositetsøkningen kan forårsakes av en økning i molekylvekten etter hvert som kjemiske behandlingsmasser av termo-avbindertype benyttes. Den termoherdende
35 type av filmdannere er varmeherdbar uten å generere noen vesentlig mengde av oppløsningsmiddeldamp ved oppvarming. Fortrinnsvis er de funksjonelle monomerer som benyttes for filmdanneren varmeherdbare ved temperaturer rundt 350°C eller derunder

på grunn av at risikoen for permanent nedbrytning øker i uønsket grad for mange kjemiske behandlingsmasser ved temperaturer over rundt 350°C.

Hvis den kjemiske behandlingsmasse oppfører seg som en termoplast, kan oppvarmingen forårsake en reduksjon av viskositeten for i det minste en del av den påførte, kjemiske behandlingsmasse som mest direkte eksponeres for varme (for eksempel nær en varm fiber). Hvis viskositeten reduseres under oppvarmingstrinnet, er det fortrinnsvis tilstrekkelig fall i viskositeten til etter ønske å forbedre evnen i den påførte termoplasttype av kjemisk behandlingsmiddel til å fukte fibrene 10 (for å belegge fibrene og interagere med fiberoverflaten). Fuktingen av den påførte, kjemiske behandlingsmasse på fibrene 10 vil mere sannsynlig forbedres når et fall i viskositeten inntreffer i det minste den del av den påførte, kjemiske behandlingsmasse som befinner seg nærmest fiberoverflaten. For å redusere sjansen for permanent nedbrytning under oppvarming, er det også foretrukket at termoplasttype-filmdannere spesielt og for termoplasttypen av kjemisk behandlingsmasse som helhet, å vise en tilstrekkelig lav viskositet ved temperaturer rundt 350°C og derunder.

Viskositeten for begge typer kjemisk behandlingsmasse er lav nok til i det minste partielt, hvis ikke fullt ut, å fukte fibrene 10 når den kjemiske behandlingsmasse bringes på til å begynne med. For å være i stand til å påføre kjemisk behandlingsmasse ved bruk av konvensjonelt utstyr (for eksempel med en standard enkelt- eller dobbeltvalse-applikator 26) uten å forårsake at fibrene 10 og særlig glassfibre, brekker vesentlig i stort antall, har den kjemiske behandlingsmasse fortrinnsvis en viskositet på rundt 1000 cPs eller mindre før påføring. Jo lavere viskositeten er i den kjemiske behandlingsmasse som påføres, jo hurtigere kan fibrene 10 bearbeides uten at dette fører til signifikant fiberbrekkasje. Fortrinnsvis har således den kjemiske behandlingsmasse før påføringen en viskositet på rundt 300 cPs eller mindre. I en foretrukken utførelsesform for forelagte bearbeiding av fibrene, har den kjemiske behandlingsmasse, slik den påføres, en viskositet i størrelsesorden 50 cPs og aller helst rundt 10 cPs, målt med et konvensjonelt viskosimeter (for eksempel et Brookfield- eller ICI-viskosimeter).

Nedenfor følger spesifikke eksempler på filmdannere som er delt i to hovedkategorier, flytende og smeltbare. I den "flytende"-kategori er det tre eksempler på maleat-baserte filmdannere som er syntetisert. I tillegg er det 12 epoksy-baserte filmdannere som er fremstilt fra kommersielt tilgjengelige bestanddeler. Det er en ytterligere flytende filmdanner (allylpropoksy-laturetan) som kan benyttes både i en termo-avbindende type eller en termoplasttype av kjemisk behandlingsmiddel. I den "smeltbare"-kategori er det to

filmdannersystemer, hvert fremstilt fra et kommersielt tilgjengelig polykaprolakton og en av de flytende filmdannere. Eksempler på polykaprolaktonsystemet er en fast polymer ved romtemperatur. Disse eksempler på filmdannere er alle bearbeidbare ifølge oppfinnelsens tanker.

5

EKSEMPEL 1 - 6: FLYTENDE FILMDANNERE

Eksempel 1 - Propylenglykolfumarat:

En konvensjonell 38 liters reaktor av rustfritt stål ble chargert med 17,02 kg propylen-
 10 glykol (tilgjengelig fra Ashland Chemical Company, Columbus, Ohio) og 12,98 kg
 fumarsyre (tilgjengelig fra Huntsman Specialty Chemical, Salt Lake City, Utah). For
 stabilitetens skyld ble 3,62 g (120 ppm) toluhydrokinon (THQ) (tilgjengelig fra Aldrich
 Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) tilsatt reaktoren. Molforholdet i chargen
 var 2:1 PG:FA. Blandingen ble oppvarmet under en nitrogenatmosfære til 193°C i 5
 15 timer. Sluttpunktet for reaksjonen ble bestemt ved viskositeten i PG-FA-produktet som
 var 360 til 450 cPs ved 49°C, bestemt ved hjelp av et kon-og-plate-viskosimeter, for
 eksempel som fremstilt av ICI, Wilmington, Delaware. Syreverdien for reaksjonsslutt-
 punktet observeres karakteristisk til 10 til 36 Mekv. KOH/g alkyd (milliekvivalent
 kaliumhydroksyd pr. g alkyd). Dette materialet kan benyttes direkte som filmdanner.

20

Eksempel 2 - Propoksyliert bisfenol-A-maleat:

En 198 liters reaktor av rustfritt stål ble chargert med 159,68 kg propoksyliert bisfenol-A
 (tilgjengelig fra Milliken Chemical, Inman, South Carolina) og 20,33 kg maleinsyre-
 anhydrid (tilgjengelig fra Huntsman Specialty Chemical). For stabilitetens skyld ble 18
 25 g eller 100 ppm hydrokinon (HQ) (tilgjengelig fra Aldrich Chemical Company) satt til
 reaktoren. Blandingen ble oppvarmet under en nitrogenatmosfære til 79°C i 2½ time og
 så til 135°C i 3½ time. Sluttpunktet for reaksjonen ble bestemt ved syretallet og reak-
 sjonen ble ansett fullstendig når syreverdiene nådde et nivå på 63,6 Mekv. KOH/g alkyd
 og når ikke mere maleinsyreanhydrid ble observert ved IR-spektroskopi. Viskositeten
 30 for dette produkt lå fra 100 til 130 cPs ved 93°C, målt ved hjelp av et ICI-kon-og-plate-
 viskosimeter. Dette materialet kunne benyttes direkte som filmdanner.

Eksempel 3 - Propoksyliert allylalkoholmaleat:

En reaktor av rustfritt stål med volum 57 liter ble chargert med 15,49 kg propoksyliert
 35 allylalkohol (tilgjengelig fra Arco Chemical Company, New Town Square,
 Pennsylvania) og 9,88 kg maleinsyreanhydrid (tilgjengelig fra Huntsman Specialty
 Chemical). For stabilitetens skyld ble 2,53 g, tilsvarende 100 ppm HQ, satt til reaktoren.

Blandingen ble oppvarmet under en nitrogenatmosfære til 121-149°C i 4 timer.

Reaksjonssluttpunktet var når syretallet nådde et nivå på 263,4 Mekv. KOH/g alkylid og ikke mere maleinsyreanhydrid ble observert ved IR-spektroskopi. Viskositeten for dette produkt lå fra 100 til 130 cPs ved 93°C, målt ved hjelp av et ICI-kon-og-plate-viskosimeter. Dette materialet kunne benyttes direkte som filmdanner.

Eksemplene 4A - K - Lavviskositetsepoksysystemer:

En typisk epoksy-basert filmdanner inneholder en eller flere epoksyforbindelser som er tilgjengelige fra Shell Chemical Company, for eksempel EPON Resin 8121, EPON Resin SU-2,5, EPON Resin 160, HELOXY Modifier 62 (kresylglycidyleter), HELOXY Modifier 67 (diglycidyleter av 1,4-butandiol) og HELOXY Modifier 505 (polyglycidyleter av ricinusolje). Alle de ovenfor angitte epoksy-baserte filmdannersystemer har en viskositet under 50 cPs ved romtemperatur. De spesifiserte prosentandeler er på vektbasis (alle prosentandeler og forhold i beskrivelsen er på vektbasis hvis ikke annet er sagt).

- (A) 100% HELOXY Modifier 67
- (B) 98% HELOXY Modifier 67, 2% HELOXY Modifier 62
- (C) 90% HELOXY Modifier 67, 10% HELOXY Modifier 62
- (D) 98% HELOXY Modifier 67, 2% EPON Resin 160
- (E) 90% HELOXY Modifier 67, 10% EPON Resin 160
- (F) 98% HELOXY Modifier 67, 2% EPON Resin SU-2,5
- (G) 90% HELOXY Modifier 67, 10% EPON Resin SU-2,5
- (H) 97% HELOXY Modifier 67, 3% HELOXY Modifier 505
- (I) 100% HELOXY Modifier 62
- (J) 70% HELOXY Modifier 62, 30% EPON Resin 8121
- (K) 65% HELOXY Modifier 62, 30% EPON Resin 8121, 5% EPON Resin SU-2,5

Eksempel 5 - Høyviskositetsepoksy:

I tillegg til de ovenfor angitte epoksysystemer, er et eksempel på en høyere temperatur-, høyere viskositet-epoksyfilmdannersystem en 1:1-blanding av DER 337-epoksyharpiks (tilgjengelig fra Dow Chemical) og Araldite GT7031 (tilgjengelig fra Ciba-Geigy Corp., Sveits). Denne filmdanner har en viskositet på 350-450 cPs ved 93°C, bestemt ved bruk av et Brookfield-viskosimeter.

Eksempel 6 - Allylpropoksylaturetan:

En 12-liters 3-halsrundkolbe av glass, utstyrt med kjølekappe, en Friedrich-kondensator, en 1-liters tilsetningstrakt, en elektrisk overhead-rører og en termopar-temperatursonde ble chargert med 3,63 kg (21,6 mol) Desmodur H (heksametylendiisocyanat, tilgjengelig fra Bayer Chemical, Pittsburgh, Pennsylvania). Dertil ble det satt 0,5 g (50 ppm) dibutyltinndilaurat (tilgjengelig fra Aldrich Chemical Company). Derefter ble 6,37 kg (43,6 mol) ARCAL-allylpropoksylat 1375 (propoksylert allylalkohol, tilgjengelig fra Arco Chemical Company) tilsatt via skilletrakten. Allylpropoksylatet ble dråpevis tilsatt og temperaturen ble holdt ved 80°C ved å variere tilsetningshastigheten og temperaturen for varmekappen. Etter at tilsetningen var fullstendig, ble temperaturen i reaktorinnholdet holdt ved 80°C i 3 timer eller i et tidsrom inntil 2200 bølgetalltoppen i IR-spekteret for reaksjonsblandingen, tilsvarende isocyanatgruppene i Desmodur H, forsvant. Denne filmdanner kan benyttes direkte uten ytterligere rensing eller ytterligere manipulering.

Eksempelene 7 og 8: Smeltbare filmdannere:**Eksempel 7 - Propoksylert bisfenol-A-maleat/TONE 0260**

Det propoksylerte bisfenol-A-maleat fra eksempel 2 ble blandet med TONE 0260 (en polykaprolaktonpolymer tilgjengelig fra Union Carbide) i et vektforhold på 1:1. Denne blanding er fast ved romtemperatur, men har en viskositet på 50-250 cPs ved 93-110°C.

Eksempel 8 - Propoksylert allylalkoholmaleat/TONE 0260

Det propoksylerte allylalkoholmaleat fra eksempel 3 ble blandet med TONE 0260 i et vektforhold på 1:1. Denne blanding er fast ved romtemperatur, men har en viskositet på 50-250 cPs ved en temperatur på 93-110°C.

Eventuelle bestanddeler

I tillegg til, eller i stedet for, andre viskositetsmodifiserere som de som er nevnt ovenfor, kan n-butylaminsyre også benyttes som modifiserer der den er hensiktsmessig reaktiv med enten termoplastiske eller termobindende materialer for å redusere viskositeten i filmdanneren og den totale, kjemiske behandlingsmasse. En foretrukket reaktiv aminsyre-modifiserer ble fremstilt som følger:

En 2-liters 3-halsrundkolbe, utstyrt med varmekappe, Friedrich-kondensator, en 1-liters tilsetningstrakt, elektrisk røreverk og termopar-temperatursonde, ble chargert med 150 g (1,53 mol) maleinsyreanhydrid (tilgjengelig fra Huntsman Specialty Chemical) og 0,02

g hydrokinon (tilgjengelig fra Aldrich Chemical Co.). Disse faststoffer ble oppløst ved tilsetning av 350 ml aceton (høyrenhetskvalitet fra Aldrich Chemical). Oppløsningen av maleinsyreanhydrid og hydrokinon ble omrørt i reaktoren. En oppløsning av 111 g (1,51 mol) n-butylamin (tilgjengelig fra Aldrich Chemical) i 150 ml aceton ble satt til reaktoren. n-butylaminoppløsningen ble tilsatt dråpevis og temperatur ble holdt ved 55°C ved å variere tilsetningshastigheten og temperaturen i varmekappen. Etter at tilsetningen var ferdig, ble temperaturen i reaktoren og innholdet holdt ved 60°C i 3 timer. Acetonet ble så fjernet under redusert trykk og 60°C ved rotasjonsfordamping. Det faste n-butylamicsyreprodukt ble fjernet fra reaktoren som en væske ved 90°C, som så kan benyttes direkte uten ytterligere rensing eller manipulering. En liten andel av den fremstilte n-butylamicsyre ble omkrystallisert fra aceton. Smeltepunktet for det omkrystalliserte materialet var 74,9°C, målt ved differensialveip kalometri (DSC).

Koblingsmidler

For enten en termobindende eller termoplastisk kjemisk behandlingsmasse omfatter koblingsmidlet et funksjonalisert, organisk substrat (det vil si minst en funksjonell, organisk gruppe bundet til et organisk substrat). Eksempeltyper på funksjonaliserte, organiske substrater er alkoholer, aminer, estere, etere, hydrokarboner, siloksaner, silazaner, silaner, laktamer, laktoner, anhydrider, karbener, nitrener, ortoestere, imider, enaminer, iminer, amider, imider og olefiner. Det funksjonaliserte, organiske substrat er i stand til interaksjon og/eller reaksjon med overflaten av fibre ved forhøyede temperatur, fortrinnsvis fra rundt 100°C til rundt 350°C), for å gi tilstrekkelig kobling eller binding mellom armeringsfibre og matriksmaterialet for derved å oppnå de ønskede egenskaper. Interaksjon involverer binding som stammer fra en tiltrekningskraft, for eksempel en hydrogenbinding eller en Van der Waals-binding. Omsetning involverer kjemisk binding som karakteristisk er kovalent binding. Det funksjonaliserte, organiske substrat kan også være interaktivt eller reaktivt med matriksmaterialet. Eksempler på koblingsmidler er silaner som γ -aminopropyltriethoxysilan (A-1100), γ -metakryloxypropyltrimethoxysilan (A-174) og γ -glycidoksypropyltrimethoxysilan (A-187), alle tilgjengelige fra Witco Chemical Company, Chicago, Illinois. Ikke-silan-koblingsmidler kan også benyttes. Ved å velge ett eller flere hensiktsmessig funksjonaliserte, organiske substrater for koblingsmiddelsystemet, kan man oppnå de ønskede mekaniske egenskaper mellom armeringsfibre og matriksmaterialet i komposittgjenstanden.

Uten ønske om å være bundet av noen spesiell teori med henblikk på de kjemiske behandlingsmasser, er en mulig forklaring på hvordan behandlingen kan gjennomføres, gitt nedenfor. Silantypekoblingsmidler finnes karakteristisk i vann-baserte, kjemiske

- bekhandlingsmasser. I henhold til dagens syn undergår, med et konvensjonelt silantype-koblingsmiddel, alkoksysilandalen av molekylet en hydrolyse og blir et hydroksysilan eller en silanol for å vannoppløseliggjøre koblingsmidlet. Enden av molekylet reagerer eller interagerer med glassoverflaten og den andre ende av molekylet reagerer eller
- 5 interagerer med matriksmaterialet. Mere spesielt er koblingsmidler som typisk har vært benyttet i glassindustrien organosilaner som har en organisk del antatt å reagere eller interagere med matrikspolymeren og en silandel eller mere spesielt en silanodel, som antas å reagere eller interagere med glassoverflaten. I enkelte tilfeller er det også generelt akseptert at den organiske del av et organosilan er i stand til reaksjon (for eksempel
- 10 kovalent eller ionisk binding) eller interaksjon (for eksempel hydrogen- eller Van der Waals-binding) med glassoverflaten. Generelt antas hydrogenbinding og andre assosiasjoner å være termodynamiske (reversible under milde betingelser) prosesser. I enkelte tilfeller som når silanoler bindes til en glassoverflate, antas den kjemiske binding å være en termodynamisk prosess. Med tidligere koblingsmiddelteknologi inntre
- 15 bindingen av en vann-basert kjemisk behandlingsmasse til glasset som en termodynamisk prosess. Dette er fordi konvensjonelle prosesser vanligvis gjennomføres under relativt milde betingelser og vanligvis er reversible i en viss grad. I en konvensjonell prosess og etter at glassfibrene er belagt med en vannbasert, kjemisk behandlingsmasse, blir de belagte fibre pakket og tørket i en ovn. I ovnen er det muligheten for at noen av
- 20 de organiske, funksjonelle grupper i koblingsmidlet reagerer irreversibelt med noen av de organiske, funksjonelle grupper i filmdanneren. Dette skjer ikke i stor grad, fordi ovnstemperaturen som karakteristisk benyttes er rundt 66-88°C og derved ikke høye nok.
- 25 Med oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser ifølge oppfinnelsen blir i motsetning til dette bindings- eller koblingsprosessen mere kinetisk av natur. Dette betyr at bindingen kan skje under relativt robuste betingelser (for eksempel ved høyere temperaturer) og kan involvere en i det vesentlige irreversibel reaksjon. I tillegg til et koblingsmiddel som binder til fibroverflaten kan det nu i tillegg dannes et interfaseområde
- 30 mellom armeringsfibrene og matriksmaterialet i komposittgjenstanden. Interfaseområdet dannes i det minste delvis ved hjelp av den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Interfaseområdet kan også inkludere, helt eller delvis, et område rundt fiberen der den kjemiske behandlingsmasse og matriksmaterialet har interagert og/eller reagert med hverandre. Den kjemiske behandlingsmasse kan også bli fullstendig dispergert eller
- 35 oppløst i det omgivende matriksmaterialet.

Selv om konvensjonelle silankoblingsmidler kan benyttes i de herværende kjemiske behandlingsmasser, antas det at mekanismen for deres interaksjon eller reaksjon med glassoverflaten skiller seg fra det som opptrer i tidligere prosesser. Fordi det i det vesentlige ikke er vann til stede under den her beskrevne behandling, reagerer alkoksylsilanene direkte med glassoverflaten og gir en siloksanbinding og setter fri alkohol. Således er det forsøksbevis (proton-NMR-data) som antyder at alkoksylsilanene ikke hydrolyserer i de herværende kjemiske behandlingsmasser under de betingelser de eksponeres for, når de bearbeides ifølge oppfinnelsen. Det antas at alkoksylsilangruppen av koblingsmidlet som benyttes i den herværende kjemiske behandlingsmasse omsettes eller interagerer med glassoverflaten på kinetisk måte under dannelse av siloksanbinding og en frisatt alkohol. Således er foreliggende prosess kinetisk heller enn termodynamisk slik dette påvises ved observasjoner dithen at gode komposittgenskaper er oppnådd både for termobindende og termoplastiske kompositter, når alkoksylsilankoblingsmidler ble anvendt ved de kjemiske behandlingsmasser som her beskrives, mens mindre ønskelige komposittgenskaper oppnås for både termobindende og termoplastkompositter når alkoksylsilankoblingsmidler ikke var til stede i de kjemiske behandlingsmasser.

Hvis et alkoksylsilankoblingsmiddel i en herværende kjemisk behandlingsmasse reagerer eller interagerer med en nydannet glass- eller annen armeringsfiberoverflate via en kinetisk prosess, vil andre typer molekyler inneholdende tilstrekkelig reaktive, funksjonelle grupper som de som angitt ovenfor, også reagere eller interagere med glasset eller den andre armeringsfiberoverflate via en kinetisk prosess. Videre kan disse samme funksjonelle grupper som reagerer eller interagerer med glasset eller den andre fiberoverflate via en kinetisk prosess, reagere eller interagere med resten av det organiske materialet i den kjemiske behandlingsmasse og/eller matriksmateriale via en kinetisk prosess på samme måte. Dette kan så tjene til å bygge opp et interfaseområde ved eller meget nær glass- eller den andre fiberoverflate og kan også tjene til å øke den midlere molekylvekt for den kjemiske behandlingsmasse og derved gi det resulterende glass-strengprodukt ønskelige fysikalske karakteristika. Således inkluderer fordelene ved oppfinnelsen fleksibiliteten ved å benytte en videre varietet av koblingsmidler og å bygge opp et interfaseområde mellom fiber og matriks.

For at komposittgjenstanden skal oppvise ønskelige, mekaniske egenskaper mellom armeringsfibre og matriksmateriale, er den kjemiske behandlingsmasse fortrinnsvis kompatibel med matriksmateriale i komposittgjenstanden. Generelt ansees en kjemisk behandlingsmasse som kompatibel med matriksmateriale hvis den er i stand til å inter-

agere med og/eller reagere med matriksmaterialet. Filmdanneren av alle typer påført kjemisk behandlingsmasse kan omfatte det samme polymermaterialet som matriksmaterialet og tilveiebringes i en mengde tilstrekkelig til å utgjøre hele eller en del av matriksen i komposittgjenstanden.

5

De kjemiske behandlingsmasser kan være blandbare i matriksmaterialet, helt eller delvis, og/eller kan utgjøre en separat fase fra matriksmaterialet. Hvis det dreier seg om en separat fase, kan den kjemiske behandlingsmasse som er anordnet rundt hver fiber danne et antall separate faseområder som er dispergert i matriksmaterialet og/eller et enkelt, separat faseområde som omgir sin tilsvarende fiber.

10

Når det er ønskelig at komposittgjenstanden fremstilles med en type kjemisk behandlingsmasse og en annen type matriksmateriale, benyttes det fortrinnsvis en termobinde-type for den kjemiske behandlingsmasse med en termoplastisk matriks. En lavmolekylvekts, kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindingstypen kan herde under termoplastbearbeidingen og/eller kan reagere med kjedeendene i det termoplastiske matriksmaterialet. Som en konsekvens vil slike typer av molekyler ikke lett mykgjøre det termoplastiske matriksmaterialet. Ved valg av en egnet kjemisk behandlingsmasse skal man merke seg at visse lavmolekylvektstermoplastmaterialer kan mykgjøre termoplastiske matriksharpikser når den kjemiske struktur for den termoplastiske matriksharpiks og lavmolekylvektstermoplastmaterialet er meget forskjellige. Et eksempel på slike forskjellige termoplastiske materialer er dibutyltereftalat som en del av den kjemiske behandlingsmasse eller polypropylen som matriksmaterialet.

15

20

25

30

35

Eventuelt kan den kjemiske behandlingsmasse videre omfatte en kompatibilisator for å forbedre interaksjonen og/eller reaksjonen mellom den kjemiske behandlingsmasse og matriksmaterialet for derved å bringe ellers ikke-kompatible eller lite compatible polymerkomponenter eller bestanddeler i behandlingsmassen, mere compatible (for eksempel mere blandbare) i matriksmaterialet. Når en termo-avbindende eller en termoplastisk kjemisk behandlingsmasse benyttes med et termoplastisk matriksmateriale, er eksempler på kompatibilisatorer PBT-monomerekvivalentene di-n-butyltereftalat og dibenzoatesteren av 1,4-butandiol; PET-monomerekvivalentene dietyltereftalat og dibenzoatesteren av etylenglykol; og nylon-monomerekvivalentene kaprolakton, adduktet av adipoylklorid og n-aminoheksan og adduktet av 1,5-heksandiamin og heksanoylklorid.

Når disse typer kjemisk behandlingsmasse benyttes med et termo-avbindende matriksmateriale, er det foretrukket å bruke en mere reaktiv kompatibilisator. For en polyester- eller vinylester-termo-avbinder er en egnet kompatibilisator glycidylmetakrylat-ende-dekkede disyrer og estere av trimellittsyreanhydridsystemet. Spesifikke eksempler på
 5 egnede kompatibilisatorer for polyester- og vinylester-termo-avbindere omfatter diallyl-ftalat (DAP som er kommersielt tilgjengelig), glycidylmetakrylat-dekket isoftalsyre, trimellittsyreanhydrid-dodecinat, bis-allylalkoholadduktet av tereftalsyre og $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$, der n er et helt tall fra 3 til 7 og m er 16 (for eksempel CBA-60, tilgjengelig fra Witco Chemical, Chicago, Illinois). For epoksy-
 10 baserte termobindere kan estere basert på glycidol være egnede kompatibilisatorer, som glycidylmetakrylat per se, diglycidylester av adipinsyre og triglycidylisocyanurat (TGIC).

Den kjemiske behandlingsmasse kan også inkludere ett eller flere bearbeidingshjelpemidler for å lette bruken av den kjemiske behandlingsmasse på punkter under frem-
 15 stillingsprosessen og/eller for å optimalisere egenskaper ved den resulterende komposittgjenstand. For en kjemisk behandlingsmasse av termobindende type kan bearbeidingshjelpemidlet inkludere for eksempel en viskositetsreducerer for å redusere viskositeten av den termobindende type av kjemisk behandlingsmiddel før den påføres
 20 på fibre. Viskositetsreducereren er i det vesentlige oppløsningsmiddelfri og understøtter fortrinnsvis herding av en termobindende filmdanner. Bearbeidingshjelpemidlene som benyttes i denne type kjemisk behandlingsmasse kan for eksempel inkludere styren og peroksyd. Styrenet benyttes fortrinnsvis for å fortynne filmdanneren og delta i termo-avbindingsreaksjonen. Peroksyder virker fortrinnsvis som katalysator eller herdemiddel.

25 Eventuelt kan også de ikke-vandige versjoner av andre typer additiver som typisk benyttes for å lime glassfibre, også benyttes som bearbeidingshjelpemidler i de her beskrevne kjemiske behandlingsmasser. For eksempel kan prosesshjelpemidler eller additiver benyttes for å hjelpe til å kontrollere smøringen av glasstauet eller -strengen, å
 30 kontrollere den relative mengde statisk eller å kontrollere håndterbarheten av glassstrengen eller tauproduktet. Lubrisiteten kan modifiseres ved å tilsette prosesshjelpemidler eller smøremidler, for eksempel en polyetylenglykolesteremulsjon i mineralolje (for eksempel Emerlube 7440, tilgjengelig fra Henkel Textile Technologies, Charlotte, North Carolina); polyetylenglykoler som PEG-400-MO (polyetylenglykolmonooleat)
 35 og PEG-400-monoisostearat (tilgjengelig fra Henkel Corporation); og butoksyetylsterat (BES). Disse smøremidler tjener til å øke glassets løpeevne ved å virke som smøremidler og bør ha få, om noen, ugunstige virkninger på egenskapene for den ferdige

komposittgjenstand. Dannelsen av statiske egenskaper kan kontrolleres ved å tilsette bearbeidingshjelpemidler som polyetyleniminier, for eksempel Emery 6760-O og Emery 6760-U (tilgjengelig fra Henkel Corporation). Håndterbarheten kan forbedres ved hjelp av bearbeidingshjelpemidler som polyvinylpyrrolidon (for eksempel PVP K90, til-
 5 gjengelig fra GAF Corporation, Wayne, New Jersey), som kan gi en god strengintegritet og kohesivitet, samt fuktemidler eller surfaktanter som Pluronic L101 og Pluronic P105 (begge tilgjengelige fra BASF Corporation) som kan forbedre evnen hos matriks-
 materialer til å fukte fibre. En hvilken som helst tilstedeværende bestanddel har imidlertid en formulering og tilsettes i en mengde slik at den kjemiske behandlingsmasse for-
 10 blir oppløsningsmiddelfri.

Foretrukne utførelsesformer for metoder og apparaturer for påføring av oppfinnelsens kjemiske behandlingsmasser skal beskrives nærmere under henvisning til figurene.

15 Figur 1 viser en utførelsesform av en apparatur 20 for å bringe en kjemisk behandlingsmasse på fibre 10, benyttet ved fremstilling av komposittgjenstand, og inkluderer en fiberfremstillingsmekanisme 22, for eksempel en konvensjonell glassfiberfremstillingsbøssing 24, som operativt er tildannet i henhold til velkjent praksis for kontinuerlig fremstilling av et antall glassarmeringsfibre 12 fra en kilde for smeltet glassmateriale i
 20 en smelter over bøssingen 24. I dette eksempel på fremgangsmåte avgir glassarmeringsfibre 12 varmeenergi en viss tid etter at de er fremstilt. En eller flere applikatorer 26, for eksempel en standard enkelt- eller dobbelt-valsetype-applikator 28 og en tilhørende panne 30, kan benyttes for å påføre et av de ovenfor beskrevne eksempler på kjemisk behandlingsmasse på armeringsfibre 12 for derved å tildanne et antall belagte fibre
 25 32. For at prosessen skal fortsette å forløpe etter at den kjemiske behandlingsmasse er påført, det vil si uten at noen vesentlig mengde av fibre 10 brytes, tilpasses viskositeten for den kjemiske behandlingsmasse slik at den er tilstrekkelig lav før påføring eller synker i tilstrekkelig grad etter påføring som diskutert ovenfor.

30 To alternative prosesser for påføring av kjemisk behandlingsmasse på nyfremstilte glassfibre er beskrevet nedenfor. Eksempelprosess 1 benyttes når viskositeten i den kjemiske behandlingsmasse er relativt lav ved relativt lave temperaturer (for eksempel viskositeter på 150 cPs eller mindre ved temperaturer på 66°C eller mindre). Eksempelprosess 2 benyttes ved kjemiske behandlingsmasser med høyere viskositet. Kjemiske
 35 behandlingsmasser som inkluderer en av filmdannerne fra eksemplene 1 til 4(K) og 6 ovenfor, kan benyttes i prosess 1. Kjemiske behandlingsmasser som inkluderer en av filmdannerne fra eksemplene 5, 7 og 8 kan benyttes med prosess 2. En hvilken som

helst kjemisk behandlingsmasse som benyttes i prosess 1 kan også benyttes i prosess 2. En hvilken som helst behandlingsmasse som kan benyttes i enten prosess 1 eller prosess 2 kan også benyttes i prosess 3 som er et ytterligere eksempelsystem.

5 **Prosess 1:**

Denne prosess for påføring av kjemisk behandlingsmasse benytter konvensjonelt glass-armeringsfiberfremstillingsutstyr, modifisert i området rundt applikatoren 26 slik at posisjonen for applikatoren 26 er justerbar i et plan loddrett på strømmen av glassfibre 12 (det vil si strømmen av fibre 10) så vel som planet som inneholder fibre 10. Appli-
 10 katoren 26 er festet til en vogn med hjul ved hjelp av en brakett. Vognen befinner seg på skinner slik at den lett kan posisjoneres langs aksens loddrett på bevegelsesveien for fibre 10. Toppen av vognen er forbundet med hovedlegemet av vognen ved hjelp av en saksjekk og annet egnet utstyr. Dette tillater at applikatoren 26 kan heves eller senkes i forhold til bøsningen 24. Posisjonen for applikatoren 26 kan justeres langs begge akser,
 15 mens prosessen går. Den kjemiske behandlingsmasse lagres i en egnet metallbeholder, for eksempel en ca. 20 liter bøtte.

Oppvarmingen av den kjemiske behandlingsmasse er valgfri. For å varme opp massen kan bøtten plasseres på en varm plate og/eller omhylls med et egnet varmeelement, for
 20 eksempel en modell 5 som er tilgjengelig fra OHMTEMP Corporation, Garden City, Michigan. Temperaturen for den kjemiske behandlingsmasse holdes på det ønskede nivå ved hjelp av en variabel vekselstrøm termopar-basert oppvarmingskontroll, for eksempel som tilgjengelig fra større leverandørhus som Fisher Scientific eller VWR Scientific. Den kjemiske behandlingsmasse pumpes til og fra applikatorpannen 30 ved
 25 hjelp av en peristaltisk pumpe, for eksempel en Masterflex, modell #7529-8, utstyrt med en Masterflex-pumpekontroll, modell #7549-50 og Masterflex rørdel #6402-73, alt tilgjengelig fra Barnant Company (en avdeling av Cole-Parmer i Barrington, Illinois). Applikatoren 26 er av standard konstruksjon for en glassfiberfremstillingsprosess og består av en metallpanne 30 som bærer en enkelt grafittvalse 28 som har en diameter på
 30 7,6 cm og som drives av en elektrisk motor ved hastigheter i området 0,9 til 6,1 m pr. minutt. En alternativ pumpe kan benyttes for å erstatte den peristaltiske pumpe, for eksempel en Zenith-pumpe, modell #60-20000-0939-4, tilgjengelig fra Parker Hannifin Corporation, Zenith Pump Division, Sanford, NC. Denne alternative pumpe er en pumpe av gear-typen utstyrt med oppvarmet mating og returslange montering og har
 35 generelt følgende trekk: Teflon-føret, høytrykk, 0,564 cm innvendig diameter x 183 cm lengde, 83 MPa støt, 21 MPa driftstrykk, rustfritt stål, 7/16-20 gjenging JIC-hunnsveivkobling, 120 Volt, 300 watt, 100 ohm platina RTD, 183 cm lang tråd med

Amphenol #3106A-14S-06P-plugg, tilgjengelig fra The Conrad Company, Inc., Columbus, Ohio (den oppvarmede slangemontering er en forskjell mellom de to alternative (peristaltisk vs. gear-type) pumpesystemer).

5 **Prosess 2:**

I en annen eksempelprosess benyttes en to-valseapplikator for påføring av den høyviskøse, høytemperaturkjemiske behandlingsmasse i ikke-vandig form. To-valseapplikatoren er festet i posisjon i forhold til glassfremstillingsapparatet. Posisjonen for to-valseapplikatoren er i det vesentlige den samme som det som finnes i en standard glassfiberfremstillingsprosess, noe som er omtrent 127 cm fra bøssingen. Oppvarmings-
10 systemet og pumpesystemet som benyttes for den kjemiske behandlingsmasse i denne prosess er den samme som beskrevet for prosess 1.

To-valseapplikatoren inkluderer en sekundær applikatorvalse som er den største av de to
15 valser, for overføring og dosering av den kjemiske behandlingsmasse til en mindre, primær påføringsvalse. Primærvalsen benyttes for direkte å påføre den kjemiske behandlingsmasse på fibre. Den relativt lille diameteren for primærvalsen reduserer strekket mellom valse og fibre ved å gi et redusert kontaktareal mellom disse. Strekkspenningen i fibre reduseres også på grunn av reduksjonen av draget. Tykkelsen for
20 den pålagte, kjemiske behandlingsmasse kan doseres ved å kontrollere gapet mellom primær- og sekundærvalsene og ved å tilveiebringe et doktorblad på den mindre valse. En slik to-valseapplikator er beskrevet i US 3 817 728 og 3 506 419.

Prosess 3:

I denne foretrukne utførelsesform blir en to-valseapplikator ifølge prosess 2 og den
25 posisjonelle justeringsmulighet fra prosess 1 benyttet sammen i tillegg til de ovenfor nevnte oppvarmings- og pumpesystemer for den kjemiske behandlingsmasse. De belagte fibre 32 samles til en streng 14 ved bruk av samlemekanismer 34, for eksempel en konvensjonell samlesko. En trekkmekanisme 36, for eksempel et konvensjonelt par av
30 motsatt roterende trekkvalser, benyttes for kontinuerlig å trekke fibre 12 fra bøssingen 24 på i og for seg kjent måte. Strengen 14 kan vikles på en ikke-vist pakke eller kuttes til segmenter med ønsket lengde og lagres for efterfølgende behandling off-line til en komposittgjenstand. Alternativt kan komposittstrengen 14 bearbeides direkte til en komposittgjenstand in-line med samletrinn.

35

I tillegg til de kontinuerlig tildannede armeringsfibre 12, kan fibre 10 i tillegg omfatte et antall matriksfibre 13 fremstilt fra et egnet matriksmateriale. Hvis det benyttes

matriksfibre 13, kan påføringstrinnet for den kjemiske behandlingsmasse inkludere liming og/eller preimpregnering av matriksfibre 13 med den samme eller en annen kjemisk behandlingsmasse enn den som ble bragt på armeringsfibre 12. Hvis det benyttes forskjellige typer matriksfibre 13, kan det også være fordelaktig at en annen kjemisk behandlingsmasse legges på hver type matriksfiber 13. Hvis det benyttes forskjellige typer armeringsfibre 12, kan det på samme måte være fordelaktig at en annen kjemisk behandlingsmasse legges på hver type armeringsfiber 12. De samme teknikker og utstyr kan benyttes for kjemisk å behandle hver type armeringsfiber og matriksfiber, uansett om disse dannes kontinuerlig eller er tildannet på forhånd.

10

Eksempler på kjemisk behandlingsmasse

Nedenfor følger eksempler på kjemiske behandlingsmasser for påføring på glass-armeringsfibre og forskjellige matriksfibre og egnet for bruk med PBT, nylon og polypropylenmatriksharpikser. De forskjellige matriksfibre er fremstilt fra det samme materialet som den tilsvarende matriksharpiks. Betegnelsene "VARME" eller "IKKE-VARME" antyder at de oppførte, kjemiske behandlingsmasser oppvarmes i en betydelig grad eller ikke, etter at de er bragt på sine angjeldende fibre. De kjemiske behandlingsmasser nedenfor for armering av fibre med "INGEN VARME" kan også benyttes på matriksfibre fremstilt fra den tilsvarende matriksharpiks. Når de kontinuerlig fremstille glassfibre når applikatoren ved en konvensjonell lokasjon (for eksempel applikatoren befinner seg i en signifikant avstand fra kilden for smeltet glass), vil glassfibre fremdeles avgi noe restvarme. Ved denne avstand fra bøssingen kan det imidlertid hende at mengden varme fra fibre ikke er tilstrekkelig til å ha noen signifikant innvirkning på noen av de påførte, kjemiske behandlingsmasser. Betegnelsen "INGEN VARME" dekker derfor en slik situasjon.

25

Eksempel A

Komposittmatriksharpiks: PBT

30 Formulering for armeringsfibre:

- (1) For VARME: 83% HELOXY Modifier 67, 10% EPON SU-2,5, 5% maleinsyreanhydrid og 2% A-1100;
- (2) For IKKE-VARME: 95% HELOXY Modifier 67, 3% HELOXY Modifier 505 og 2% A-1100.

35

Formulering for matriksfibre:

- (1) For VARME: 83% HELOXY Modifier 67, 10% EPON 160 og 7% DICY;

- (2) For IKKE-VARME: 83% HELOXY Modifier 67, 10% HELOXY Modifier 62 og 7% TGIC.

Eksempel B

- 5 Komposittmatriksharpiks: nylon

Formulering for armeringsfibre:

- (1) For VARME: 44,5% PG-fumarat med hydroksy-endeogrupper, 44,5% TONE 0260, 5% DESMODUR N-100, 5% BES og 1% A-1100;
- 10 (2) For IKKE-VARME:
- (a) 47% propoksyliert bis-A-maleat, 47% TONE 0260, 5% BES og 1% A-1100; eller
- (b) 99% allylpropoksyliuretan og 1% A-1100.

- 15 Formulering for matriksfibre:

- (1) For VARME:
- (a) 90% allylpropoksyliuretan og 10% amicsyre; eller
- (b) 90% allylpropoksyliuretan, 5% PG-fumarat (hydroksy-avsluttet) og 5% DESMODUR N-100;
- 20 (2) For IKKE-VARME: 47,5% propoksyliert bis-A-maleat, 47,5% TONE 0260 og 5% BES.

Eksempel C

Komposittmatriksharpiks: polypropylen

25

Formulering for armeringsfibre:

- (1) For VARME:
- (a) 68% PG-fumarat, 20% propoksyliert allylalkohol, 5% maleinsyreanhydrid, 5% TBPB og 2% A-1100 eller A-174; eller
- 30 (b) 83% PG-fumarat (hydroksy-avsluttet), 5% DESMODUR N-100, 5% maleinsyreanhydrid, 5% TBPB og 2% A-1100 eller A-174;
- (2) For IKKE-VARME:
- (a) 88% allylpropoksyliuretan, 10% EPON 8121 og 2% A-1100; eller
- (b) 90% allylpropoksyliuretan, 5% diallylftalat, 2% maleinsyreanhydrid, 2% BPO
- 35 og 1% A-1100.

Formulering for matriksfibre:

- (1) For VARME: 91% allylpropoksylduretan, 5% diallylftalat, 2% maleinsyreanhydrid og 2% TBPB;
- (2) For IKKE-VARME:
 - (a) 90% allylpropoksylduretan og 10% EPON 8121; eller
 - 5 (b) 91% allylpropoksylduretan, 5% diallylftalat, 2% maleinsyreanhydrid og 2% BPO.

Forkortelsen DICY betyr dicyandiimid som er et høytemperatur, amin-basert herdemiddel for epoksyharpikser. Både DICY-herdemidlet og den reaktive modifierer diallylftalat (for å redusere viskositeten) er tilgjengelige fra Aldrich Chemical Company. DESMODUR N-100 er et polyisocyanat som er tilgjengelig fra Witco Chemical Company. PG-fumarat, propoksyliert bis-A-maleat propoksyliert bisfenol-A-maleat), allylpropoksylduretan, propoksyliert allylalkohol og amicsyre (det vil si n-butyl-amicsyre) kan alle fremstilles som beskrevet ovenfor. BES betyr butoksyetylstearat som i de ovenfor angitte kjemiske behandlingsmasser helt eller delvis kan erstattes med forbindelser som adduktet av adipoylchlorid og n-aminoheksan eller adduktet av 1,6-diaminoheksan og heksanoylchlorid, kaprolakton (tilgjengelig fra Aldrich Chemical Co.) og amicsyrer som n-butyl-amicsyre, og disse alternative forbindelser kan oppfylle andre funksjoner i tillegg til de som tilveiebringes av BES. TPBP og BPO er peroksydene t-butylperoksybenzoat henholdsvis benzoylperoksyd og er tilgjengelige fra Akzo-Nobel Chemical Company, Chicago, Illinois. EPON 8121 er en bisfenol-A-type epoksyharpiks som er tilgjengelig fra Shell Chemical Company.

Den kjemiske behandlingsmasse av 99% allylpropoksylduretan og 1% A-1100 ble bragt på glassfibre, de belagte glassfibre ble omdannet til en komposittstreng, denne ble trådbelagt eller omhyllt med en hylse av termoplastisk nylonmatriksmateriale og den omhyllende komposittstreng ble hakket til pellets, hvorefter disse ble sprøytetstøpt til kompositt-teststykker. De omhyllende komposittpellets ble dannet ved bruk av oppfinnelsens trådbehandlingsprosess som beskrevet nærmere nedenfor. Glassfibrene i disse kompositt-teststykker ble ikke fullstendig dispergert i matriksmaterialet. Denne mangel på fullstendig dispergering av glassfibrene fra de individuelle strenger i de ferdige komposittgjenstander antyder at i det minste en del av den kjemiske behandlingsmasse reagerte tilstrekkelig, på et visst tidspunkt under fremstillingsprosessen, til å forhindre at fibrene skilte seg fra hverandre og ble dispergert i det smeltede matriksmaterialet i formen for komposittgjenstanden (det vil si for å opprettholde strengkohesjon). For å redusere aktiviteten (det vil si å redusere fiberkohesjonen i hver komposittstreng under komposittgjenstandsstøpeprosessen) og derved oppnå mere dispergering av armerings-

fibrene i matriksmaterialet, kan allylpropoksylduretanet fortynnes med en annen film-danner, for eksempel for et nylonsystem; som et nylonsystem kan det for eksempel benyttes TONE 0260 (et polykaprolakton, tilgjengelig fra Union Carbide Corp.).

- 5 Nedenfor følger ytterligere eksempler på termo-avbindingstyper og termoplastiske typer av kjemiske behandlingsmasser ifølge oppfinnelsen.

Nylon-basert kjemisk behandlingsmasse:

- En spesielt foretrukket, nylon-basert kjemisk behandlingsmasse av termoplastisk type
 10 ble fremstilt ved å avsette ca. 9 kg polykaprolakton og særlig TONE 0260 (tilgjengelig fra Union Carbide Corporation) og rundt 9 kg av en polyesteralkyd, særlig propoksyliert bisfenol-A-maleat, i separate 19-liters metallkanner. Etter ferdig smelting eller flytende-gjøring av disse to materialer, ble de kombinert i en oppvarmet 19-liters kanne og om-rørt inntil blandingen ble homogen. Temperaturen ble holdt ved eller over 93°C under
 15 konstant omrøring inntil det ble oppnådd fullstendig blanding, etter ca. 30 minutter. Oppvarmingen ble så avbrutt og blandingen tillatt avkjøling til 88°C. Mens tempera-turen ble holdt ved 88°C, ble ca. 360 g aminsilankoblingsmiddel A-1100 (γ -amino-propyltrietoksysilan) satt til blandingen under konstant omrøring. Den resulterende, kjemiske behandlingsmasse inneholdt på vektbasis 49-49,5% TONE 0260, 49-49,5%
 20 propoksyliert bisfenol-A-maleat og 1-2% A-1100. Denne kjemiske behandlingsmasse var fast ved ca. 25°C og hadde en viskositet på 6600 cPs ved 75°C, 260 cPs ved 100°C, 120 cPs ved 125°C og 60 cPs ved 150°C.

- Den kjemiske behandlingsmasse ble så overført med sin beholder til en bølgeoppvarmer
 25 som beskrevet i prosess 2 ovenfor og pumpet til en egnet applikator. Glassfibre 12 ble trukket og tillatt kontakt med applikatorvalsen 28. Den kjemiske behandlingsmasse ble så, ved en temperatur rundt 115°C, overført på glassfibrene 12. Fibrene 12 ble samlet i en konvensjonell sko 34 og viklet på en oppsamler under fremstilling av en firkantet pakke og tillatt avkjøling.

30

Den resulterende pakke er stabil og kan fraktes og lunt løper ut uten problemer. Den resulterende komposittstreng 14 kan trådbelegges og hakkes til pellets for eventuell anvendelse ved sprøytetøpeanvendelser.

- 35 **PBT-basert kjemisk behandlingsmasse:**

En spesielt foretrukket PBT-basert kjemisk behandlingsmasse av termoplastisk type ble fremstilt ved å bringe 17,28 kg diglycidyleter av 1,4-butandiol (HELOXY 67) i en 19-

liters metallkanne. Dertil ble det satt 540 g polyglycidyleter av castorolje (HELOXY 505). Til denne blanding ble det satt 180 g A-1100 (γ -aminopropyltriethoxysilan) som koblingsmiddel. Den resulterende, kjemiske behandlingsmasse inneholdt på vektbasis 96% HELOXY 67, 3% HELOXY 505 og 1% A-1100. Denne blanding ble omrørt inntil
 5 den ble homogen. Derefter ble den overført med sin beholder til en bølgevarmer som beskrevet i prosess 1 (selv om det ikke er nødvendig å oppvarme denne kjemiske behandlingsmasse for å bearbeide den). For påføring av denne kjemiske behandlingsmasse ble applikatoren 26 hevet til innen 20,32 til 25,4 cm fra bøsningen 24.

10 **Polyester- eller vinylester-basert kjemisk behandlingsmasse:**

En spesielt foretrukket polyester- eller vinylester-basert kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type ble fremstilt ved å bringe 6,75 kg DER 337-epoksy (en bisfenol-A-epoksyharpiks, tilgjengelig fra Dow Chemical Company) i 19-liters metallkanne. Dette materialet ble varmet opp til 104°C og omrørt inntil alle faststoffene var full-
 15 stendig flytende. Til denne væske ble det satt 6,75 kg Aradite GT7013-epoksy (en bisfenol-A-epoksyharpiks, tilgjengelig fra Ciba-Geigy Corporation). Aralditten ble tilsatt langsomt med heftig agitering i løpet av 2 timer. Etter ferdig oppløsning av araditt-epoksyforbindelsen ble blandingen tillatt avkjøling i luft til 93°C og 0,76 kg Pluronic L101 (en etylenoksyd/propylenoksyd-kopolymersurfaktant, tilgjengelig fra
 20 BASF) og 2,21 kg Pluronic P105 (en etylenoksyd/propylenoksyd-kopolymersurfaktant, også tilgjengelig fra BASF) tilsettes. På dette tidspunkt tilsettes også 1 kg PEG 400 MO (polyetylen glykolmonooleat, tilgjengelig fra Henkel Corporation) og 0,5 kg butoksyetylstearat (BES) (tilgjengelig fra Stepan Company, Northfield, Illinois). Blandingens tillates ytterligere avkjøling under kontinuerlig omrøring til 61-77°C, på hvilket tids-
 25 punkt 2 kg A-174 (γ -metakryloksypropyltrimetoksysilan, tilgjengelig fra Witco Chemical Corporation) tilsettes. Til slutt settes 20 g Uvitex OB (et fluorescent lysgjøringsmiddel, tilgjengelig fra Ciba-Geigy, Hawthorne, New York) til blandingen under omrøring for å lette god dispersjon. Den resulterende, kjemiske behandlingsmasse inneholder på vektbasis 33,78% DER 337-epoksy, 33,78% Aradite GT7013-epoksy,
 30 3,79% Pluronic L101, 11,05% Pluronic P105, 5% PEG 400 MO, 2,5% BES, 0,10% Uvitex OB og 10% A-174. Denne kjemiske behandlingsmasse overføres så med sin beholder til en bølgevarmer som beskrevet under prosess 2.

Epoksy-basert kjemisk behandlingsmasse:

35 Formuleringen i dette eksempel av en kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type er som beskrevet ovenfor for polyester- og vinylester-baserte, kjemiske behand-

lingsmasser av termo-avbindende type, bortsett fra at A-187 (γ -glycidoksypropyl-trimetoksyilan, tilgjengelig fra Witco Chemical Company) benyttes i stedet for A-174.

To-silan, polyester- eller vinylester-basert kjemisk behandlingsmasse:

- 5 Formuleringen for dette eksempel av en behandlingsmasse av termo-avbindende type og som har multi-kompatibilitet (kompatibilitet med polyester, vinylester eller epoksy) er som beskrevet for den ovenfor beskrevne polyester- eller vinylester-baserte, kjemiske behandlingsmasse av termo-avbindende type, bortsett fra at silankoblingssystemet består av 1,25 kg (5 vekt-%) A-187 og 1,25 kg (5 vekt-%) A-174, i stedet for A-174 alene.

10

- I den foretrukne utførelsesform som er vist i figur 3, blir matriksfibre 13 fremstilt på forhånd og så blandet med armeringsfibre 12 før de samles til en komposittstreng 14. Alternativt kan matriksfibre 13 dannes kontinuerlig in-line med armeringsfibre 12. Matriksfibre 13 utgjør til slutt en del av, eller all matriks i en resulterende kompositt-
 15 gjenstand. Fibrene 10 kan omfatte både kontinuerlig fremstilte og på forhånd tildannede armeringsfibre 12 eller kun på forhånd tildannede armeringsfibre. Hvis på forhånd tildannede armeringsfibre 12 benyttes, kan disse bearbeides direkte til en streng 14 inneholdende kun de på forhånd dannede armeringsfibre 12. Slike på forhånd dannede armeringsfibre 12 kan også blandes med en hvilken som helst annen type fibre på
 20 samme eller på en annen måte enn de på forhånd dannede matriksfibre 13 som vist i figur 3. Mens kun to spoler eller pakker av på forhånd dannede fibre er vist, skal det være klart at et hvilket som helst antall pakker av på forhånd dannede fibre kan mates til på den viste måte eller på en annen egnet måte.

- 25 Den samme applikator 26 kan benyttes for kjemisk å behandle både de på forhånd tildannede fibre (for eksempel på forhånd dannede matriksfibre som antydnet ved de stiplede linjer 13') og kontinuerlig tildannede fibre (for eksempel de kontinuerlig tildannede armeringsfibre 12) før fibre samles til en streng 14. Alternativt kan en separat applikator 26' benyttes for kjemisk å behandle de på forhånd dannede fibre (for
 30 eksempel de på forhånd dannede matriksfibre 13). Hvis det benyttes en separat applikator 26', kan samlemekanismen 34 inkludere en stav eller valse 39 for å understøtte sammenblanding av fibre 12 og 13 før de samles til en streng 14. På forhånd tildannede fibre og kontinuerlig tildannede fibre kan behandles kjemisk enten sammen ved bruk av den samme applikator eller separat ved bruk av forskjellige applikatorer, for
 35 eksempel som beskrevet i US-SN 08/527 601, hvortil det henvises når det gjelder detaljer. Alternativt kan noen av fibre 10, for eksempel matriksfibre 13, samles sammen med de belagte fibre 32 uten at kjemisk behandlingsmasse først er påført.

Den påførte, kjemiske behandlingsmasse kan oppvarmes før, under og/eller etter samletrinnene for fibrene. Hvis den oppfører seg som termo-bindende, kan den pålagte kjemiske behandlingsmasse varmeherdes helt eller delvis på et hvilket som helst tidspunkt under dannelsen av komposittstrengen 14. Hvor mye og når en slik kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type som er påført, blir varmeherdet, avhenger av typen komposittgjenstand man ønsker å fremstille fra strengen 14. For eksempel kan en komposittstreng 14 med full, partiell eller uten varmeherding av den påførte, kjemiske behandlingsmasse, hakkes til et antall korte, diskrete lengder, blandes i en støpeblanding og sprøytestøpes til en komposittgjenstand.

For hakkede lengder av streng 14, blir en påført kjemisk behandlingsmasse herdet tilstrekkelig hvis overhodet, til å sikre at de korte lengder av komposittstrengen 14 forblir kohesive (det vil si at fibrene 10 forblir sammen) under etterfølgende opparbeiding. Der den oppfører seg som en termobinder eller på annen måte er varmeherdbar, blir den påførte, kjemiske behandlingsmasse på de belagte fibre fortrinnsvis kun herdet partielt under tildannelsen av komposittstrengen 14. Herding av den påførte, kjemiske behandlingsmasse fullføres fortrinnsvis i en etterfølgende in-line- eller off-line-opparbeiding (for eksempel pultrudering, filamentvikling, overføringssprøytestøping, presstøping, og så videre) av komposittstrengen 14 til en komposittgjenstand. En kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type forblir fortrinnsvis kun partielt herdet inntil dannelsen av komposittgjenstanden fordi hvis molekylvekten i den kjemiske behandlingsmasse nærmer seg uendelig (det vil si maksimaliseres) under tildannelsen av komposittstrengen 14 kan man oppleve at strengen 14 ikke lenger kan bearbeides i nedstrøms komposittfremstillingsinnretninger. En slik partiell herding kan gjennomføres ved å velge bestanddeler som ikke fullt ut reagerer med hverandre under de betingelser som er til stede under fremstillingsprosessen for komposittstrengen. Det kan også oppnås ved å velge de relative mengder av de reaktive bestanddeler av den kjemiske behandlingsmasse slik at minst en av de termobindende bestanddeler i den kjemiske masse (for eksempel en harpiks) forblir kun partielt omsatt eller herdet inntil dannelsen av komposittgjenstanden (for eksempel ved kontrollere støkiometrien i den kjemiske behandlingsmasse). Et eksempel på en kjemisk behandlingsmasse som har minst en reaktiv bestanddel som kan forbli kun partielt omsatt eller herdet under strengfremstillingsprosessen omfatter rundt 85 vekt-% PG-fumarat, rundt 10 vekt-% styren og rundt 5 vekt-% t-butylperoksybenzoat.

I de kjemiske behandlingsmasser som er anført i eksemplene A - C ovenfor, er det forskjellige reaktive specier som er representert. Mens det i de fleste tilfeller er foretrukket at noen ikke-omsatte, kjemiske specier forblir på strengen 14 ved slutten av strengfremstillingsprosessen, kan det i enkelte tilfeller være fordelaktig, for eksempel i de

5 ovenfor angitte kjemiske behandlingsmasser som inneholder isocyanater eller amicsyrer, at de kjemiske specier omsettes fullt når de er i strengform. Hvis det, når det gjelder isocyanatene, er til stede en diol og i tilstrekkelig mengde (for eksempel ca. 20 ganger antallet isocyanatgrupper) og hvis den kjemiske behandlingsmasse legges på ved en tilstrekkelig høy fiberoverflatetemperatur, vil isocyanatgruppene omsettes fullt ut i

10 komposittstrengen 14. Hvis på samme måte reaksjonsbetingelsene er rette (for eksempel høy temperatur og relativt lav konsentrasjon), vil amicsyren i den kjemiske behandlingsmasse på samme måte fullstendig omdannes til imid.

En kjemisk behandlingsmasse kan fremstilles omfattende rundt 45 vekt-% PG-fumarat, rundt 50 vekt-% styren og rundt 5 vekt-% t-butylperoksybenzoat. Dette representerer en

15 polyesterharpiksformulering som kan legges på glassfibre ved bruk av et applikatorutstyr som beskrevet ovenfor i prosessene 1 til 3, og som kan herde til en hård masse på en glassfiberstreng 14 etter tilsetning av varme som stammer fra de nyfremstilte glassfibre. Ved å fjerne ca. 90% av styrenet, kan denne kjemiske polyesterharpiksbehandlingsmasse

20 gjøres kun partielt herdbar når den legges på fibre. En ytterligere kjemisk behandlingsmasse kan fremstilles omfattende 35 vekt-% epoksyharpiks Epon 828, tilgjengelig fra Shell Chemical Company, rundt 35 vekt-% av den reaktive epoksy-modifiserer HELOXY 505, rundt 28 vekt-% maleinsyreanhydrid og rundt 2 vekt-% A-1100. Denne epoksyharpiksformulering kan legges på glassfibre ved bruk av et

25 hvilket som helst av de applikatorutstyr som er beskrevet ovenfor, og herder til en hård masse på en glassfiberstreng 14 ved hjelp av varmen som stammer fra de nydannede glassfibre. Ved å fjerne rundt 90% og opptil alt maleinsyreanhydrid, kan denne kjemiske epoksyharpiksbehandlingsmasse gjøres kun partielt herdbar når den legges på fibre.

30 Ved å heve applikatoren 26 til en posisjon nærmere varmen som stammer fra det smeltede glass (for eksempel bøssingen 24), har man observert at viskositeten for en kjemisk termoplasttypebehandlingsmasse på overflaten av applikatorvalsene 28 (det vil si der valsen 28 kommer i kontakt med glassfibre 10) har sunket, så vel som den på overflaten av glassfibre 12. En kjemisk behandlingsmasse av termobindende type som

35 oppfører seg som en termoplast på dette prosessstrinn vil også undergå en slik viskositetsreduksjon. Gradienter i viskositeten for den kjemisk behandlingsmasse er observert

langs overflaten av applikatorvalsen 28. Viskositeten er funnet å være lavest bak viften av glassfibre 10 og synes å øke mot hver ende av valsen 28.

For utførelsesformen i figur 1 av apparaturen 20, er applikatoren 26 posisjonert ved siden av, eller tilstrekkelig nær, bøssingen 24 til at den kjemiske behandlingsmasse legges på når fibre 12 har tilstrekkelig høy temperatur (det vil si når fibre 12 avgir tilstrekkelig varmeenergi) til å forårsake det ønskede viskositetsfall og/eller den ønskede grad av varmeherding ved fornetning eller på annen måte å øke molekylvekten for den pålagte, kjemisk behandlingsmasse. Samtidig blir applikatoren 26 fortrinnsvis posisjonert tilstrekkelig langt borte fra bøssingen 24 slik at den kjemisk behandlingsmasse legges på mens fibre 12 befinner seg ved en temperatur som ikke vil forårsake signifikant skade på den kjemiske behandlingsmassen (for eksempel dekomponering av tilstedeværende organiske kjemikalier eller forbindelser). På denne måte kan det tilveiebringes en resulterende streng 14 med de egenskaper som er ønsket for den etterfølgende opparbeiding til en komposittgjenstand.

Eksempler på fibertemperaturer for pålegging av de kjemiske behandlingsmasser er temperaturer opptil rundt 350°C, idet det er mulig å legge på noe behandlingsmasse også ved høyere temperaturer uten at den skades eller nedbrytes i vesentlig grad. Fibertemperaturer helt ned til 150°C eller sogar lavere, kan benyttes. For å beskytte den pålagte, kjemisk behandlingsmasse og for å tilveiebringe minst en av de to ovenfor nevnte ønskede forandringer i massen, befinner fibre 12 seg fortrinnsvis ved en temperatur rundt 200°C til rundt 300°C. Tilfredsstillende resultater er oppnådd når viskositeten i den kjemisk behandlingsmasse av enhver type synker ned til fra rundt 200 cPs til rundt 400 cPs ved en temperatur fra rundt 200°C til rundt 300°C.

For glassarmeringsfibre som trekkes fra en konvensjonell bøssing 24 med et normalt gjennomløp, er applikatoren 28 fortrinnsvis anordnet slik at den kjemisk behandlingsmasse legges på glassfibre 12 minst 7,62 cm og helt 15,24 cm eller mer fra bøssingen 24 (det vil si fra der fibre 12 trer ut av bøssingen). Den kjemisk behandlingsmasse kan legges på glassarmeringsfibre 12 i en avstand på rundt 20,32 til 25,4 cm fra bøssingen 24. Den nøyaktige lokalisering av applikatoren 26 relativt bøssingen 24 avhenger for eksempel av den type bøssing som benyttes (antallet fibre som trekkes fra bøssingen), temperaturen i det smeltede glassmaterialet, typen kjemisk behandlingsmasse som anvendes, de ønskede egenskaper for interfaseområdet rundt armeringsfibre 12 samt de egenskaper som er ønsket for den resulterende streng 14 og senere fra komposittgjenstanden.

- Under henvisning til den alternative utførelsesform i figur 2, inkluderer en apparatur 38 komponentene i den tidligere beskrevne apparatur 20 og en varmebeholder 40. I henhold til dette er komponenter i apparaturen 38 med de samme eller tilsvarende funksjoner til
- 5 komponenter til apparaturen 20 gitt de samme referansetall. Varmebeholderen 40 er helt eller delvis anordnet i det minste rundt fibrene 12 og er tilpasset for bruk ved konvensjonelle teknikker for å bibeholde varmeenergien som stammer fra overflaten av fibrene 12 i et lengere tidsrom og i en lengere avstand fra fiberfremstillingsmekanismen 22. Tilfredsstillende resultater er oppnådd med en fiberbøssing 24 med lav glass-
- 10 gjennomgang ved bruk av en varmebeholder 40 laget av platemetall tildannet til en åpen-endet, rektangulær boks med en lengde rundt 38,1 cm, en bredde rundt 7,6 cm og en høyde rundt 40,64 cm. En glassfiberbøssing 24 med lavt gjennomløp danner karakteristisk armeringsglassfibre i en hastighet lik mindre enn rundt 13,6 til 18,2 kg/time. Den boks-formede varmebeholder 40 er anordnet mellom den fiberdannende mekanisme 22
- 15 og applikatoren 26 slik at i det minste fibrene 12 trekkes gjennom de åpne ender 42 og 44. Fortrinnsvis er varmebeholderen 40 tilstrekkelig isolerende til å holde overflaten av hver fiber 12 ved en temperatur fra rundt 150°C til rundt 350°C på det tidspunkt applikatoren 26 legger den kjemiske behandlingsmasse på fibrene 12.
- 20 Bruken av en slik varmebeholder 40 er særlig fordelaktig når det benyttes en bøssing for fremstilling av kontinuerlige glassfibre med lavt gjennomløp. Den mengde varmeenergi som lagres av fibrene 12 ved bruk av en slik bøssing 24 er mindre enn det som lagres av fibrene 12 ved bruk av en bøssing ved normalt eller høyt gjennomløp. Således tillater varmebeholderen 40 at fibre 12 som dannes ved bruk av lav-gjennomløpsbøssing kan
- 25 holdes ved den temperatur som er nødvendig for å tilveiebringe den ønskede reaksjon (viskositetstap og/eller minst partiell varmeherding) i de pålagte kjemiske behandlingsmasser. Varmebeholderen 40 kan modifiseres til å være anordnet opptil eller sogar lengere nedstrøms forbi applikatoren 26 for å holde fibrene 12 ved en ønsket, forhøyet overflatetemperatur ved et punkt opptil eller nedstrøms fra applikatoren 26. For
- 30 eksempel kan en ytterligere varmebehandler med en tilsvarende konstruksjon til beholderen 40 anordnes partielt eller fullstendig rundt de belagte fibre 32 og mellom applikatoren 26 og samlemekanismen 34. Bruken av en slik ytterligere varmebeholder kan være ønskelig når ytterligere herding av den kjemiske behandlingsmasse er nødvendig før strengen 14 samles, for eksempel på en spole, eller bearbeides på annen måte
- 35 etterpå. Et eksempel på midler som kan være brukbare som slike varmebeholdere i forbindelse med oppfinnelsen og særlig etter at den kjemiske behandlingsmasse er bragt på fibrene, er beskrevet i US 5 055 119.

Energien som benyttes ved oppvarming av den pålagte, kjemiske behandlingsmasse kan i det minste delvis, hvis ikke fullstendig, tilveiebringes av varmeenergien som stammer fra de belagte fibre 32. For eksempel kan restvarme fra, eller som er forblitt i, de kontinuerlige tildannede glassfibre tilveiebringe en vesentlig mengde av varmeenergien. Restvarme fra kontinuerlig tildannet polymermatriksfibre 13 kan likeledes benyttes for å bevirke ønskede endringer i påført kjemisk behandlingsmasse.

Hvis det ikke er tilgjengelig restvarme fra fiberfremstillingsprosessen eller hvis dette er utilstrekkelig, slik som når fibre 10 er forfremstilt, er avkjølt eller på annen måte ikke befinner seg ved den ønskede temperatur, kan fibre 10 forvarmes for å tilveiebringe den varmeenergi som er ønsket i forbindelse med påføring av den kjemiske behandlingsmasse. Slik forvarming kan gjennomføres ved bruk av et konvensjonelt oppvarmingssystem. Under henvisning til figur 2 kan det for eksempel benyttes en konvensjonell, åpen-endet, ikke vist ovn i stedet for varmebeholderen 40 for å forvarme i det minste fibre 12 til den ønskede temperatur før den kjemiske behandlingsmasse legges på.

Ved å benytte varmeenergi fra fibre 32 for å tilveiebringe i det minste en del av den nødvendige varmeenergi, får den påførte, kjemiske behandlingsmasse en redusert viskositet og/eller den blir i det minste partielt varmeherdet fra overflaten av de belagte fibre 32 utover gjennom i det minste en del av den pålagte behandlingsmasse. Varme fra fiberoverflaten og utover er spesielt foretrukket og en effektiv måte for oppvarming av den pålagte behandlingsmasse og å understøtte en optimalisering av bindingen mellom den kjemiske behandlingsmasse og overflaten av de belagte fibre 32. I tillegg tillater oppvarming fra overflaten av de belagte fibre 32 og utover, en større versatilitet med henblikk på tilveiebringelse av et interfaseområde dannet av den pålagte, kjemiske behandlingsmasse, mellom hver av de belagte fibre 32, og matriksmaterialet i komposittgjenstanden.

Oppvarming av en påført, kjemisk behandlingsmasse av termoplasttypen fra det indre og utover understøtter at viskositeten ved overflaten av fibre vil være lav nok til å oppnå tilstrekkelig fukting av fiberoverflaten. Oppvarming av en pålagt, varmeherdbar kjemisk behandlingsmasse på denne måte tillater i tillegg at massen fullt ut herdes kun ved interfasen med fiberoverflaten og derved bibeholder et ytre område med kun partielt herdet eller ikke-herdet kjemisk behandlingsmasse som så kan herdes fullt ut når og der det er ønsket under den efterfølgende opparbeiding. For eksempel kan det være ønskelig

for dette ytre området at det kun herdes partielt eller ikke herdes i det hele tatt for å lette binding mellom kjemisk behandlingsmasse og efterfølgende pålagt matriksmateriale eller mellom sjikt i kontakt av pålagt behandlingsmasse på nabofibre.

- 5 Fortrinnsvis benyttes varmen fra fibre 12 til å oppvarme den pålagte kjemiske behandlingsmasse. Eventuelt kan energien som benyttes for å oppvarme den pålagte behandlingsmasse være partielt, i det vesentlige eller fullstendig tilveiebragt ved varme-energi fra en kilde utvendig for de belagte fibre. Etter at den kjemiske behandlingsmasse er påført, kan for eksempel de belagte fibre føres gjennom en konvensjonell, åpen-endet, 10 ikke vist ovn enten før, under eller etter at de belagte fibre 32 er samlet til strengen 14. Den pålagte behandlingsmasse kan også oppvarmes eksternt under tildannelse av strengen 14 til en komposittgjenstand. Ved ekstern oppvarming blir viskositeten i den pålagte behandlingsmasse redusert og/eller den blir i det minste partielt varmeherdet fra den ytre overflate inn i den pålagte, kjemiske masse mot overflaten av de belagte fibre 15 32. Således er det altså tatt sikte på at energien som benyttes for å oppvarme den pålagte behandlingsmasse kan tilveiebringes ved en kombinasjon av varme fra de belagte fibre 32 og en eller flere ytre varmekilder anbragt slik at i det minste armeringsfibre 12 oppvarmes før og/eller etter at den kjemiske behandlingsmasse legges på.
- 20 Den kjemiske behandlingsmasse kan holdes avkjølt før den legges på fibre 12 for å tillate bruken av meget reaktive bestanddeler og for å redusere risikoen for varmemeforårsaket nedbrytning av den kjemiske behandlingsmasse. Temperaturen i den kjemiske behandlingsmasse før den legges på kan holdes under eller lik romtemperatur av de samme grunner. Den kjemiske behandlingsmasse kan holdes ved den ønskede temperatur på en 25 hvilken som helst måte. For eksempel kan en ikke-vist kjølevikling senkes i den kjemiske behandlingsmasse. Når det tildannes kontinuerlig fremstilte glassfibre, kan apparaturen også tilpasses slik at man omgir glassfibre 12 med en inert atmosfære før den kjemiske behandlingsmasse legges på. Inertatmosfæren vil hjelpe til å forhindre at fuktighet akkumuleres på overflaten av fibre 12 og vil derved inhibere fuktighets- 30 indusert oppsprekking og fuktighetsforårsaket passivering av potensielle, reaktive specier på glassfiberoverflaten. En inertatmosfære kan være uønsket, når det benyttes en bøsning med høy utløpsmengde eller på et hvilket som helst tidspunkt temperaturen i glassfibre 12 er tilstrekkelig høy. Glassfibre 12 kan omgis med en inert atmosfære ved å benytte varmebeholdere (se figur 2) eller en tilsvarende struktur for å omgi glass- 35 fibre 12 der man leder den inerte atmosfære inn i varmebeholderen 40 etter hvert som fibre 12 passerer gjennom. Egnede inertatmosfærer er for eksempel en kombinasjon av nitrogen og argon.

En fordel ved oppfinnelsens kjemiske behandlingsmasser er at de kan gjennomføres ved bruk av kjent utstyr for fremstilling av fibre, strenger og komposittgjenstander. I en foretrukken utførelsesform blir de oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmidler
 5 fortrinnsvis benyttet i et trådbelegningssystem som beskrevet nedenfor.

FREMSTILLING AV OMHYLLEDE STRENGER

Et annet generelt aspekt ved oppfinnelsen angår en fremgangsmåte og en apparatur for fremstilling av en eller flere plastomhyllede komposittstrenger som kan støpes til en
 10 komposittgjenstand med en polymer eller harpiksmatriks armert med fibre fremstilt fra et egnet armeringsmateriale, for eksempel et glassmateriale, et syntetisk eller polymermateriale, eller et hvilket som helst annet egnet ikke-glassmateriale. De omhyllede komposittstrenger kan være i trådform (det vil si lange lengder) eller pelletform (det vil si korte lengder).

15 Mere spesielt har hver omhyllede komposittstreng et antall fibre inkludert minst armeringsfibre og eventuelt fibre fremstilt fra termoplastmatriksmaterialet som skal benyttes i komposittgjenstanden. Fibrene bearbeides til strenger eller bunter der hver streng fortrinnsvis inneholder rundt 1500 til rundt 10 000 fibre, helt rundt 2000 til rundt
 20 4000 fibre. Strengen forimpregneres med en kjemisk behandlingsmasse før strengen tildannes.

Den på forhånd impregnerte komposittstreng omhylles i en hylse av termoplastmateriale. Når den omhyllede komposittstreng skal omdannes til pellets, legges den
 25 kjemiske behandlingsmasse på i tilstrekkelig mengde og mellom tilstrekkelig mange av fibrene til å sikre at fibrene ikke faller ut av pelleten. Når den omhyllede komposittstreng skal omdannes til tråd, blir den kjemiske behandlingsmasse anordnet mellom i det vesentlige alle fibre.

30 I en foretrukken utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse et polymermateriale av termoplasttypen. Alternativt kan den kjemiske behandlingsmasse som impregnerer komposittstrengen være et polymermateriale av termobindende type som herdes fullt ut, partielt eller ikke herdes. Strengen av fibre kan eventuelt impregneres fullt ut med et fremstillingstermoplastmatriksmateriale som det som benyttes for å omhylle eller å
 35 belegge komposittstrengen. Selv om noen termoplastiske fremstillingsmaterialer har relativt høye smeltepunkter og høye viskositeter, som kan gjøre det meget vanskelig eller upraktisk å legge på denne termoplast på fibrene ved bruk av konvensjonelle

applikatorer, vil fagmannen lett kunne modifisere slike plaster for bruk som kjemisk behandlingsmasse ifølge oppfinnelsen.

Fortrinnsvis er hylsen som omhyller komposittstrengen fremstilt fra det samme termoplastmaterialet som benyttes for å til danne matriksen i komposittgjenstanden. Det termoplastiske hylsematerialet kan utgjøre en del av eller all matriks i komposittgjenstanden, avhengig av hylsens tykkelse. Fortrinnsvis vil den kjemiske behandlingsmasse binde tilstrekkelig eller på annen måte understøtte at hylsen holder fibrene sammen i forimpregnert tilstand, i det minste inntil forming av komposittgjenstanden. I tillegg er den kjemiske behandlingsmasse i det minste kompatibel med det termoplastiske matriksmaterialet i komposittgjenstanden.

I henhold til en foretrukken prosess for fremstilling av en eller flere av de termoplast-omhyllende komposittstrenger, benyttes det en trådbelegnings- eller ekstruderingsbelegningsprosess. Prosessen omfatter trinnene: å tilveiebringe et antall fibre omfattende minst armeringsfibre; pålegning av en kjemisk behandlingsmasse for å belegge i det vesentlige alle fibre og derved danne forimpregnerte fibre; samling eller på annen måte å kombinere de belagte fibre til minst en forimpregnert streng ved den kjemiske behandlingsmasse anordnet mellom i det vesentlige alle fibre som danner på forhånd impregnerte streng; belegning av minst det utvendige av den på forhånd impregnerte streng med et termoplastmateriale for å til danne minst en belagt streng; og omdanne den belagte streng til minst en trådbelagt eller på annen måte omhyllt komposittstreng.

Fibrene kan tilveiebringes ved bruk av en in-line-prosess som inkluderer kontinuerlig fremstilling av armeringsfibre fra en kilde av smeltet armeringsmateriale som glass. I tillegg til kontinuerlig fremstilte armeringsfibre, kan fibrene som tilveiebringes omfatte på forhånd fremstilte armeringsfibre, på forhånd fremstilte matriksfibre, kontinuerlig fremstilte matriksfibre eller kombinasjoner derav. I et vandig system blir den kjemiske behandlingsmasse på fibrene oppvarmet for å fordampe en vesentlig mengde av fuktigheten før de belagte fibre samles til en på forhånd impregnert streng. Når den er av termobindende type, blir den kjemiske behandlingsmasse bragt på fibrene enten i uherdet eller partielt herdet tilstand. Den uherdede eller partielt herdede kjemiske behandlingsmasse som ender opp med å impregnere den innhyllede komposittstreng kan videre bearbeides (for eksempel ved oppvarming) for å indusere ytterligere partiell eller full herding, avhengig av den ønskede tilstand for den omhyllende komposittstreng under støping av komposittgjenstanden. I en foretrukken utførelsesform benyttes det en oppløsningsmiddelfri, kjemisk behandlingsmasse som beskrevet ovenfor. Alternativt kan

det benyttes en ikke-vandig, to-komponent kjemisk behandlingsmasse som beskrevet i US-SN 08/487 948.

Eksempler på systemer for tildanning av polymer-omhyllede strenger er vist i

5 tegningene og særlig i figurene 4 til 6. Figur 4 viser en utførelsesform av en apparatur 110 inkludert en kilde 112 for fibre 113 som i denne utførelsesform består av armeringsfibre 114. Et eksempel på en kilde 112 er en konvensjonell bøssing 115 for smeltet armeringsmateriale (for eksempel glass) hvorfra de kontinuerlige armeringsfibre 114 trekkes.

10

En applikator 116 legger en kjemisk behandlingsmasse på i det vesentlige alle fibre 114. I et eksempel på en utførelsesform er den kjemiske behandlingsmasse som legges på vandig og applikatoren 116 er en konvensjonell type som er egnet for påføring av vannbaserte, kjemiske behandlingsmasser. Applikatoreksemplet 116 inkluderer en bakover-

15 vendende applikatorvalse 118 som legger kjemisk behandlingsmasse på armeringsfibre 114 og derved danner forimpregnerte eller belagte fibre 120. Den kjemiske behandlingsmasse legges på når fibre 114 kommer i kontakt med valsen 118 når de passerer over den. Et trau 122 inneholdende den kjemiske behandlingsmasse befinner seg under valsen 118. Valsen 118 løper ned i trauet 122 og overfører behandlingsmasse

20 fra trauet 122 til fibre 114 hvor valsen 118 dreies av en konvensjonell innretning, for eksempel en ikke-vist motor. Andre egnede innretninger eller teknikker for påføring av lim eller andre kjemiske behandlingsmasser kan benyttes i stedet for applikatorvalseenheten 116 for å legge den kjemiske behandlingsmasse på armeringsfibre 114.

25 Den vann-baserte, kjemiske behandlingsmasse som legges på de forimpregnerte eller belagte fibre 120 oppvarmes for å fordampe en vesentlig mengde av fuktigheten og derefter blir de belagte fibre 120 samlet til en forimpregnert komposittstreng 124. Fuktigheten kan drives ut av den pålagte, vann-baserte, kjemiske behandlingsmasse ved bruk av en hvilken som helst egnet oppvarmingsinnretning 125. For eksempel kan de

30 belagte fibre 120 føres over og bringes i kontakt med en oppvarmingsinnretning 125 som i det vesentlige ligner en av de oppvarmingsplater som er beskrevet i US-SN 08/291 801 og 08/311 817.

En konvensjonell samlesko eller en hvilken som helst annen form for samleinnretning

35 127 kan benyttes for å samle de tørkede fibre 120 til minst en forimpregnert streng 124. Denne forimpregnerte streng 124 belegges eller omhylles med et sjikt av polymermateriale og omdannes derved til en omhyllet komposittstreng 126 ved trekking eller på

annen måte å føre den forimpregnerte streng 124 gjennom en trådbelegger 128. En trådbelegger er en innretning eller innretninger som er i stand til, eller midler for beleg-
ning av en eller flere forimpregnerte fiberstrenger med et polymermateriale for derved å
danne en polymerhylse på hver forimpregnerte streng 124. Fortrinnsvis inneholder hver
5 streng fra rundt 1500 til rundt 10 000 fibre og helst fra rundt 2000 til rundt 4000 fibre.

Fibre 113 som benyttes ved tildanning av en omhyllt komposittstreng 126 kan frem-
stilles ved bruk av en in-line-prosess som den som er vist i figur 4, der armeringsfibre
114 kontinuerlig trekkes fra en bøssing 115 fra et smeltet armeringsmateriale som glass.
10 I tillegg til, eller i stedet for, kontinuerlig dannede armeringsfibre 114 kan fibre 113
omfatte forfremstilte armeringsfibre. Videre kan fibre 113 inkludere forfremstilte
matriksfibre og også kontinuerlig fremstilte matriksfibre, eller kombinasjoner derav. Et
eksempel på et system for påføring av en vandig, kjemisk behandlingsmasse til kontinu-
erlige og på forhånd tildannede fibre for å danne en forimpregnert streng er beskrevet i
15 US-SN 08/311 817, supra.

Matriksfibrene utgjør til slutt en del av eller hele matriksen i den resulterende kompo-
sittgjenstand eller -produkt, for eksempel pellets 132. Eksempler på egnede polymer-
materialer for matriksfibre er polyestere, polyamider, polypropylen og polyfenylen-
20 sulfider. De kontinuerlige og forfremstilte armeringsfibre kan være av glassfibre, synte-
tiske fibre og/eller hvilke som helst egnede armeringsfibre, for eksempel fibre av tradi-
sjonelt silikatglass, stennull, slaggull, karbon, og så videre. Når forskjellige fibre som er
fremstilt fra forskjellige materialer benyttes, kan man benytte de samme eller for-
skjellige kjemiske behandlingsmasser for hver type fiber.

25 Fortrinnsvis omfatter trådbeleggeren 128 en kilde for smeltet polymermateriale, for
eksempel en konvensjonell ekstruder, for å tilveiebringe det materiale som benyttes for å
omhylle den forimpregnerte streng 124. Trådbeleggeren inkluderer fortrinnsvis også en
dyse eller andre egnede innretninger med minst et utløp eller en utløpsåpning for å
30 forme hylsen til ønsket tykkelse og/eller tverrsnitt, fortrinnsvis til en tykkelse og et
tverrsnitt som opprettholdes relativt enhetlig langs lengden. Eksempler på trådbeleggere
128 fremstilles av Killion i Cedar Grove, New Jersey og inkluderer en KN200 5 cm
ekstruder utstyrt med en krysshode-belegningsdyse. En eller flere omhyllende kompo-
sittstrenger 126 kan tildannes ved å trekke eller på annen måte å føre en eller flere av de
35 belagte strenger 124 gjennom en eller flere slike dyser. Hylsematerialet er fortrinnsvis
termoplastisk og kan utgjøre en del av eller hele matriksen i komposittgjenstanden, for
eksempel avhengig av hylsens tykkelse. I en foretrukken utførelsesform er hylsen som

omhyller komposittstrengen 124 fremstilt fra det samme termoplastiske materialet som benyttes for å fremstille matriksen i komposittgjenstanden.

Når det er ønskelig at den omhyllede komposittstreng 126 er levert i korte lengder, kan apparaturen 110 inkludere midler som en hakker 130 for å kutte eller på annen måte å separere den omhyllede komposittstreng 126 til et antall omhyllede komposittpellets 132. Et eksempel på en hakker 132 er modell 204T Chopper, fremstilt av Conair-Jettro, Bay City, Michigan. Når det dannes pellets 132, under den kjemiske behandlingsmasse å holde fibrene 114 sammen i hver omhyllede pellet 132 (bidrar til å avholde et signifikant antall fibre 114 fra å falle ut av en pellet 132).

De omhyllede komposittpellets har fortrinnsvis lengder fra rundt 0,476 cm til rundt 3,8 cm, selv om de kan være lengere eller kortere etter ønske. I en eksempelutførelsesform har disse pellets en lengde på rundt 1,27 cm. Selvfølgelig kan lengden for hver pellet variere fra en anvendelse til en annen. Videre kan formen av den omhyllede komposittstreng variere som følge av den spesielle anvendelse.

Fibrene 114 kan trekkes gjennom apparaturen 110 ved bruk av en trekker 134 som for eksempel bevirker trekking av armeringsfibrene 114 fra bøssingen 115 og å trekke den forimpregnerte streng gjennom trådbeleggeren 128. Et eksempel på en trådbelegger 134 som med hell har vært benyttet in-line med den ovenfor beskrevne Killion-trådbelegger 128 er en 4/24 High Speed Puller, også fremstilt av Killion. Alternativt kan trådbeleggeren 128 og/eller hakkeren 130 være tilpasset for å oppfylle funksjonen som trekker eller å understøtte trekkeren i å trekke den forimpregnerte streng gjennom trådbeleggeren 128.

Når det er ønskelig at det omhyllede komposittstrengprodukt foreligger i trådform, kan kutteren 130 erstattes med en oppviklingsinnretning 136 for å trekke armeringsfibrene 114 fra bøssingen 115, å trekke den forimpregnerte streng 124 gjennom trådbeleggeren 128 og vikling av den omhyllede komposittstreng 126 på en spole eller en annen pakke 128 av omhyllt komposittråd 140. Når den foreligger i trådform, er strengen 124 i det minste i det vesentlige, hvis ikke helt impregnert med den påførte, kjemiske behandlingsmasse. Det vil si at strengen 24 er impregnert tilstrekkelig til å gi tilfredsstillende egenskap for den derved dannede komposittgjenstand.

Eventuelt kan oppviklingsinnretningen 136 inkludere en trekker som understøtter av fibre 114 og/eller trekker strengen 124. Det eksempel på oppviklingsinnretning 136 som

er vist i figur 5 omfatter en roterbar del eller en spindel 142 på hvilken det er anordnet en fjernbar spole 144 med stor diameter. Oppviklingsinnretningen 136 inkluderer også en traverseringsmekanisme 146 for å fordele den kontinuerlige komposittstreng 126 langs lengden av spolen 144 for å danne en pakke 138. En ikke-vist lufttilførselsinnretning kan tilveiebringes for å mate til strømmer av luft som støter mot strengen 126 for å avkjøle den før oppvikling.

Eksempler på oppviklingsinnretninger 136 som kan benyttes i forbindelse med en off-line-trådbelegningsoperasjon kombinerer en Hall Capstan-maskin nr. 634 (en trekker) og en Hall Winder-maskin nr. 633, begge fremstilt av Hall Industries, Branford, Connecticut. I en slik off-line-trådbelegningsoperasjon blir den forimpregnerte streng 124 først formet og pakket, derefter blir den pakke streng 124 viklet av off-line og trukket gjennom trådbeleggeren 128 og den resulterende, omhyllede komposittstreng 126 oppvikles igjen til en pakke. Hvis hensiktsmessig kan den ovenfor nevnte Hall-trådoppviklingsinnretning tilpasses ved bruk av teknikker som er kjent i tråd- og kabelhåndteringsindustrien for å håndtere de høye bearbeidingshastigheter man forbinder med en in-line-trådbelegningsprosess. For eksempel kan spolen 144 på hvilken den omhyllede komposittråd 140 er viklet, tildannes med større diameter.

Et eksempel på et prosedyreoppsett for apparaturen 110 og generelt for en trådbelegger 128, inkluderer treing eller på annen måte å føre den frie ende av den forimpregnerte streng 124 gjennom trådbeleggeren 128 og å trekke tilstrekkelig streng 124 gjennom for så å tillate prosessen å fortsette på egenhånd (det vil si å tillate at strengen trekkes automatisk). Et slikt oppsett kan inkludere temporær trekking av den frie ende av en på forhånd impregnert streng 124 (antydnet ved den stiplede linje 124'), for eksempel ved hjelp av et par konvensjonelle trekkhjul 137 anordnet ved siden av trådbeleggeren 128, inntil en tilstrekkelig lengde av den forimpregnerte streng 124 er tilgjengelig for føring gjennom trådbeleggeren 128. Denne lengde av den forimpregnerte streng 124 føres gjennom trådbeleggeren 128 og trekkes gjennom denne ved hjelp av trekkeren 134, kutteren 130, vikleren 136 eller en kombinasjon derav. Med den ovenfor beskrevne trådbelegger 128 benyttes fortrinnsvis en matesnor for å trekke den frie ende av den forimpregnerte streng 124 gjennom trådbelegningsdysen. En slik matesnor har en ende i stand til å kunne festes til den frie ende av strengen 128. For eksempel kan det benyttes en trådlengde med en krok i den ene ende som matesnor. Matesnoren kan forposisjoneres gjennom trådbeleggerdysen og den frie ende av strengen 124 dobles over, hukes opp av matesnoren og så trekkes gjennom trådbeleggeren 128. Det er foretrukket å

implementere en slik oppsettprosedyre ved begynnelsen av prosessen og i tilfelle brudd (det vil si streng- eller fiberbrudd).

Fortrinnsvis har den dyse som benyttes i trådbeleggeren 128 en konfigurasjon som kan
 5 åpnes og som tillater at den på forhånd impregnerte streng 124 kan legges inn i dysen fra
 en ende til den andre i stedet for å benytte en langsgående gjennomtreng gjennom
 dysen. En slik dyse som kan åpnes, kan eliminere behovet for den ovenfor beskrevne
 matesnor. Et eksempel på en slik dyse som kan åpnes omfatter to dysehalvdeler som
 passer sammen ved bruk av føringsstenger eller pinner gjennom tilpassede hull som er
 10 anordnet på motsatte flater av dysehalvdelene. Alternativt kan de to dysehalvdeler være
 hengslet langs sammenstøtende kanter og tilpasset til festing sammen langs de motsatte
 kanten når halvdelene er hengslet mot hverandre. Flatene av hver dysehalvdel definerer
 halvparten av dysehulrommet gjennom hvilken den forimpregnert streng trekkes. Når
 dysehalvdelene passes sammen, har dysehulrommet en inngangsåpning og en utgangs-
 15 åpning. Det er foretrukket at inngangsåpningen er overdimensjonert for å minimalisere
 fiberslitasje og at utløpet er dimensjonert for å definere den ønskede sluttdiameter, og
 hylsetykkelse, for den omhyllede komposittstreng 126.

Når dysehalvdelene er skilt fra hverandre, kan strengen 124 hurtig anordnes mellom
 20 dysehalvdelene og strengen 124 fanges mellom disse i dysehulrommet ved å lukke dyse-
 halvdelene. En høytemperaturpakning kan anordnes mellom de ovenfor hverandre
 liggende flater av de to dysehalvdeler langs lengden av hulrommet. Hver dysehalvdel
 har en eller flere porter (det vil si gjennomløpende hull) gjennom hvilke en eller flere
 strømmer av smeltet, termoplastisk omhyllingsmateriale, for eksempel fra ekstruderen,
 25 leveres til hulrommet for å omhylle den på forhånd impregnerte streng 124 når den
 trekkes gjennom. Hver dysehalvdel kan være tilpasset for å motta et antall skredder-
 sydde innlegg med forskjellige dysehulrom for å variere tverrsnittsprofilen (for
 eksempel rund, rektangulær, oval, irregulær, og så videre) av den omhyllede streng 126.
 Med slike erstattbare innlegg kan samme dyse håndtere en varietet av fiberdiametre med
 30 mindre ikke-produktiv tid forårsaket av nødvendigheten av å erstatte hele dysen.

Fortrinnsvis er den kjemiske behandlingsmasse valgt for å binde eller på annen måte å
 understøtte at hylsen holder fibrene 113 sammen i den omhyllede komposittstreng 126
 og minst inntil støping av komposittgjenstanden. For å sikre at komposittgjenstanden
 35 viser optimale mekaniske egenskaper mellom armeringsfibrene og matriksen, bør den
 kjemiske behandlingsmasse være kompatibel med det termoplastiske matriksmaterialet i
 komposittgjenstanden. En kjemisk behandlingsmasse ansees kompatibel med matriks-

- materialet hvis det ikke forårsaker at viktige egenskaper som strekkstyrke, strekkmodul, bøyestyrke eller bøyemodul, for det resulterende komposittmateriale, er utilstrekkelig. Slik kompatibilitet kan oppnås ved å formulere den kjemiske behandlingsmasse til å være i stand til interagering med og/eller reaksjon med det termoplastiske matriks-
- 5 materialet. Interaksjonen og/eller reaksjonen mellom den kjemiske behandlingsmasse (for eksempel av termoplast- eller termo-avbindende type) og matriksmaterialet, kan skje under fremstillingen av den omhyllede komposittstreng og under støpingen av komposittgjenstanden, eller under begge prosesser.
- 10 De kjemiske behandlingsmasser kan være blandbare med matriksmaterialet, helt eller delvis, eller kan utgjøre en separat fase fra matriksmaterialet. Der det dannes en separat fase, kan den kjemiske behandlingsmasse som anordnes rundt hver fiber danne et antall separate faseområder dispergert i matriksmaterialet og/eller et enkelt separat faseområde som omgir sine tilsvarende fibre. En kjemisk behandlingsmasse som en av de som er
- 15 beskrevet nedenfor, kan velges for å forbedre egenskapene for komposittgjenstanden.

Vandige, kjemiske behandlingsmasser

- Den vandige, kjemiske behandlingsmasse som legges på, for eksempel ved bruk av apparaturen 110, kan omfatte en eller flere polymerfilmdannere i form av et fast pulver
- 20 eller andre partikler som er dispergert i et vandig medium. Den partikkelformige filmdanner kan være en polymer av termoplasttypen, av termo-avbindende type eller en kombinasjon. Faste, lav- og/eller høymolekylvektspolymerer av termoplastisk eller termo-avbindende type kan benyttes for å danne en spesiell filmdanner. Den vandige, kjemiske behandlingsmasse kan også inkludere ett eller flere bindemidler anordnet i
- 25 vannmediet sammen med den partikkelformige filmdanner. Bindemidlet kan inkludere en termoplastisk og/eller termo-avbindende væske, termoplastiske partikler med lavt smeltepunkt eller en kombinasjon derav.

- Fortrinnsvis forhindrer bindemidlet at de faste partikler i filmdanneren faller ut av den omhyllede komposittstreng og forhindrer at fibre faller ut av komposittstrengen, selv
- 30 når strengen foreligger i form av en pellet. For å oppnå dette, er de termoplastiske bindemiddelpartikler i det minste partielt smeltet eller smeltbare på grunn av den varmeenergi som benyttes for å fordampe vannet ut av den kjemiske behandlingsmasse. I tillegg har det flytende bindemiddel den nødvendig grad av klebrighet eller adhesivitet til på
- 35 tilstrekkelig måte å opprettholde kohesiviteten i filmdannerpartiklene og fibre.
- Fortrinnsvis blir et termoplastisk filmdannerpulver med høyere smeltepunkt modifisert

eller kombinert med et termoplastisk bindemiddelpulver med lavere smeltepunkt, for eksempel partikler av polyvinylacetat (PVAc), vandig uretan, og så videre.

Den vandige, kjemiske behandlingsmasse kan også inneholde en flytende filmdanner som er dispergert i det vandige medium (for eksempel som en emulsjon). Den flytende filmdanner kan omfatte en eller flere termoplastiske polymerer med lav molekylvekt, en eller flere termo-avbindende polymerer og/eller en kombinasjon derav. Med en vandig, kjemisk behandlingsmasse-emulsjon virker fortrinnsvis filmdanneren også som binde-
10 væske-faststoff-dispersjon og en væske-væske-emulsjon.

Filmdannere og bindemidler av termo-avbindende type som benyttes i den vandige, kjemiske behandlingsmasse legges fortrinnsvis på fibre i ikke-herdet tilstand, selv om de også kan legges på i partielt herdet tilstand. Omfanget av avbinding eller herding av
15 en kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type kan kontrolleres ved å velge et termo-avbindende materiale med en egnet herdetemperatur, som vil herde til ønsket grad ved de temperaturer man ser under bearbeidingen ifølge oppfinnelsen. Den ikke-herdede eller partielt herdede kjemiske behandlingsmasse av termo-avbindende type som impregnerer den omhyllede komposittstreng kan bearbeides (for eksempel ved opp-
20 varming) for å indusere ytterligere eller full herding, avhengig av den ønskede tilstand for den omhyllede komposittstreng under opphakkingsoperasjonen, oppvikingen eller støpingen av komposittgjenstanden. Den grad med hvilken en påført, kjemisk behandlingsmasse av termo-avbindende type herdes, uansett hvorvidt den er vandig eller ikke-
25 kan kontrolleres ved bruk av en oppvarmingsinnretning (for eksempel en oppvarmer 125).

Derfor kan den kjemiske behandlingsmasse av termo-avbindende type skreddersyes for å tillate kun tilstrekkelig herding, hvis overhodet noen, til å opprettholde kohesiviteten og/eller graden av impregnering for den omhyllede komposittstreng inntil støpingen av
30 komposittgjenstanden. De individuelle fibre som utgjør strengen behøver ikke å separeres i det termoplastiske matriksmaterialet for å danne en ønsket komposittgjenstand. Den termo-avbindende, kjemiske behandlingsmasse kan så tilpasses for full utharding slik at fibre i det vesentlige forblir permanent sammen, eller også under støping av komposittgjenstanden.

35 Behandlingsmassen i form av vandig oppløsning inneholder en mengde av en eller flere kjemiske behandlingspolymerer eller andre organiske forbindelser eller materialer (for

- eksempel filmdannere, bindemidler) for i tilstrekkelig grad å forimpregnere fibre. For eksempel inneholder den vandige, kjemiske behandlingsmasse nok av filmdannere og, hvis de er til stede, bindemiddelpolymerer for å impregnere fibre i ønsket grad. Det er foretrukket at den vandige, kjemiske behandlingsmasse inneholder en eller flere film-
- 5 dannere, bindemiddelpolymerer og/eller andre organiske materialer i tilstrekkelige konsentrasjoner til å tilveiebringe den forimpregnerte streng med et innhold av organisk materiale på opptil rundt 25 vekt-%, helst opptil rundt 15 vekt-% og aller helst rundt 6-7 vekt-%, beregnet på den totale vekt av den kjemiske behandlingsmasse pluss fibre, etter at den ønskede mengde fuktighet er fjernet fra den påførte, kjemiske behandlingsmasse.
- 10 Denne grad av oppfylling av organisk materiale kan også være brukbar for ikke-vandige, kjemiske behandlingsmasser slik de her diskuteres. Metode med bestemmelse av verdien ved tap ved brenning (LOI) kan benyttes for å bestemme mengden påført kjemisk behandlingsmasse som er bragt på fibre. Tilfredsstillende resultater er oppnådd med en kjemisk behandlingsoppløsning med et innhold av organisk materiale på
- 15 rundt 30 vekt-%. En slik konsentrasjon av organisk materiale gir strenger som er forimpregnert med 5-15 vekt-% organiske forbindelser til stede i den kjemiske behandlingsmasse.

- En egnet konsentrasjon av organisk materiale i den vandige, kjemiske behandlingsmasse
- 20 kan generelt velges uavhengig av formen av kjemiske behandlingsmasser (det vil si dispersjon, emulsjon eller lignende). I tillegg kan konsentrasjonen av organiske materialer i den på forhånd impregnerte streng variere for en gitt konsentrasjon, avhengig av et antall faktorer som for eksempel hvor hurtig fibre beveger seg, temperaturen i oppvarmingsinnretningen, temperaturen i den kjemiske behandlingsmasse når den påføres,
- 25 denne masses tendens til å forbli impregnert på fibre (for eksempel viskositeten), hastigheten (omdr./min.) for applikatorvalsen og hvorvidt det benyttes prepadvannspray.

- Oppfinnelsen skal illustreres ytterligere ved eksempler på vandige, kjemiske behandlingsmasser som kan påføres, for eksempel ved bruk av apparaturen 110, for å for-
- 30 impregnere fibre.

Eksempel I

- 6000 g kjemisk behandlingsmasse ble oppnådd ved følgende prosedyre. 15 g (0,25 vekt-% som mottatt) aminsilankoblingsmiddel A-1100 ble satt til 2345 g deionisert vann.
- 35 Dette ble omrørt i flere minutter. Deretter ble 1875 g (31,25%) filmdanner Covinax 201 og 1500 g (25,0%) filmdanner Covinax 225 kombinert i en 7,6 l beholder. Silanoppløsningen ble så blandet med blandingen av filmdannere under moderat omrøring. Deretter

ble 480 g (8,0%) Maldene 286 satt til blandingen av silan og filmdannere. Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat (fettsyreesteren KESSCO BES som er emulgert i et homogenat) satt til under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse i den resulterende behandlingsoppløsning var 30 vekt-%. Den resulterende masse er egnet for påføring på polyamidfibre så vel som glassfibre.

Eksempel II

6000 g kjemisk behandlingsmasse ble oppnådd som følger. 15 g (0,25%) A-1100 silan ble satt til 1870 g deionisert vann. Dette ble omrørt i flere minutter. Derefter ble 3450 g (57,5%) filmdanner Synthemul 97903-00 helt i en beholder på 7,6 l. Silanoppløsningen ble så blandet med filmdanneren under moderat omrøring. Derefter ble 480 g (8,0%) Maldene 286 satt til blandingen av silan og filmdanner. Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat tilsatt under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse av den resulterende behandlingsoppløsning var 30%. Denne oppløsning var egnet for påføring på polyamidfibre så vel som glassfibre.

Eksempel III

6000 g kjemisk behandlingsmasse ble dannet ved følgende prosedyre. 15 g (0,25%) A-1100 ble satt til 2325 g deionisert vann. Dette ble omrørt i flere minutter. Derefter ble 1875 g (31,25%) Covinax 201 og 1500 g (25,0%) Covinax 225 kombinert i en beholder på 7,6 l. Silanoppløsningen ble så blandet med blandingen av Covinax-filmdannere under moderat omrøring. En tereftalsyreoppløsning ble fremstilt ved å oppløse 30 g (0,5%) tereftalsyre i 30 ml konsentrert ammoniumhydroksyd. Tereftalsyreoppløsningen ble satt til blandingen av silan og filmdannere. Derefter ble 300 g (5,0%) Polyemulsion 43N40 satt til blandingen. Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat tilsatt under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse i den resulterende behandlingsoppløsning var 30%. Den resulterende masse er egnet for påføring på polypropylenfibre så vel som glassfibre.

Eksempel IV

6000 g kjemisk behandlingsmasse ble oppnådd på følgende måte. 15 g (0,25%) A-1100 (silan) ble satt til 2020 g deionisert vann. Dette ble omrørt i flere minutter. Derefter ble 3450 g (57,5%) Synthemul 97903-00 (filmdanner) helt i en beholder på 7,6 l. Silanoppløsningen ble så blandet med filmdanneren ved bruk av moderat omrøring. En tereftalsyreoppløsning ble fremstilt ved oppløsning av 30 g (0,5%) tereftalsyre i 30 ml konsentrert ammoniumhydroksyd. Tereftalsyreoppløsningen ble satt til blandingen av silan og filmdanner. Derefter ble 300 g (5,0%) Polyemulsion 43N40 satt til blandingen.

Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat tilsatt under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse i den resulterende behandlingsoppløsning var 30%. Den resulterende, kjemiske behandlingsoppløsning kunne påføres på polypropylenfibre så vel som glassfibre.

5

Eksempel V

6000 g kjemisk behandlingsmasse ble oppnådd på følgende måte. 15 g (0,25%) A-1100 ble satt til 1870 g deionisert vann. Dette ble omrørt i flere minutter. Derefter ble 3450 g (57,5%) Synthemul 97903-00 helt i en beholder på 7,6 l. Silanoppløsningen ble så
 10 blandet med filmdanneren under moderat omrøring. Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat tilsatt under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse i den resulterende kjemiske oppløsning var 30%. Den resulterende oppløsning kunne påføres på fibre fremstilt fra et vidt spektrum av materialer inkludert polyfenylensulfid og uorganiske fibre.

15

Eksempel VI

6000 g kjemisk behandlingsmasse ble fremstilt på følgende måte. 15 g (0,25%) A-1100 ble satt til 2345 g deionisert vann. Dette ble omrørt i flere minutter. Derefter ble 1875 g (31,25) Covinax 201 og 1500 g (25,0%) Covinax 225 kombinert i en beholder på 7,6 l.
 20 Silanoppløsningen ble så blandet med blandingen av filmdannere under moderat omrøring. Til slutt ble 200 g (3,3%) BES-homogenat tilsatt under kontinuerlig omrøring. Konsentrasjonen av organisk forbindelse i den resulterende behandlingsoppløsning var 30%. Den resulterende behandlingsoppløsning kunne påføres på fibre fremstilt fra et vidt spektrum av materialer inkludert polyfenylensulfid og uorganiske fibre.

25

Under henvisning til eksemplene I-VI ovenfor er Covinax 201 og Covinax 225 termoplastiske vinylakrylforbindelser som virker som filmdannere og som er kommersielt tilgjengelige fra Franklin International, Columbus, Ohio. Synthemul 97903-00 er en termoplastisk uretanfilmdanner og er kommersielt tilgjengelig fra Reichold Chemicals
 30 Inc., Research Triangle Park, North Carolina. Epoksyer, polyvinylacetater og polyestere kan også benyttes som filmdannere. A-1100 er et silan-basert koblingsmiddel som er kommersielt tilgjengelig fra Witco Chemical Company, Chicago, Illinois. KESSCO BES er en fettsyreester som virker som smøremiddel og er kommersielt tilgjengelig fra Stepan Co., Northfield, Illinois. Andre smøremidler som kan benyttes er en blanding av
 35 stearinsyre og eddiksyre, kommersielt tilgjengelig fra Owens Corning under produktbetegnelsen K12. Polyemulsion 43N40 er en maleinsyreanhydrid-modifisert polypropylenvoks som er dispergert i vann og som er kommersielt tilgjengelig fra Chemical

- Corporation of America, East Rutherford, New Jersey. Polyemulsion 43N40 virker som en interfase-modifiserer for å forbedre interfaseområdet (adhesjonen) mellom glassfibre og et polypropylenmatriksmateriale ved kjemisk reaksjon med koblingsmidlet. Tereftalsyren er kommersielt tilgjengelig fra Aldrich Chemical Company, Milwaukee,
- 5 Wisconsin, og virker også som en interfase-modifiserer for å forbedre adhesjonen mellom glass og polypropylenmatriksmateriale ved å indusere polypropylenet til å krystallisere nær glassoverflaten. Maldene 286 er et partielt ammoniumsalt av butadienmaleinsyrekopolymer som er kommersielt tilgjengelig fra Lindau Chemical Inc., Columbia, South Carolina. Maldene 286 virker som en interfase-modifiserer for å forbedre adhesjonen mellom glassfibre og nylonmatriksmateriale.
- 10

Oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser

- Oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser som de som er beskrevet ovenfor, kan også benyttes for å fremstille omhyllede strenger. Bruken av slike kjemiske behand-
- 15 lingsmasser har fordeler, for eksempel er det ingen vesentlige mengder vanddamp, flyktig, organiske karbon eller andre oppløsningsmiddeldamper som oppstår ved bearbeiding (for eksempel oppvarming) i henhold til den ovenfor beskrevne trådbelegningsmetode, heller ikke under støping av komposittgjenstanden. Ved å være i det vesentlige oppløsningsmiddelfrie, kan den kjemiske behandlingsmasse få viskositeten redusert og/eller varmeherdet uten å erfare noe vesentlig massetap og tillater derved at
- 20 mesteparten av den kjemiske masse som bringes på fibre, forblir på fibre. Slike kjemiske behandlingsmasser er fortrinnsvis også i det vesentlige ikke-foto-avbindende.

- I figur 6 vises en utførelsesform av en apparatur 150 som er i stand til å fremstille en
- 25 eller polymer-omhyllede komposittstrenger 126 ved bruk av oppløsningsmiddelfrie, kjemiske behandlingsmasser. De resulterende, omhyllede komposittstrenger 126 som kan omdannes til pellets eller tråder, er også egnet for støping til fiber-armerte komposittgjenstander. Konstruksjonselementer og komponenter av apparaturen 150 som er identiske eller like det som er beskrevet tidligere i apparaturen 110, er antydnet med samme henvisningstall som ovenfor. Apparaturen 150 omfatter en applikator 116 med
- 30 en forovervendt applikatorvalse 118 som legger kjemisk behandlingsmasse på armeringsfibre 114 og derved danner belagte fibre 120. En konvensjonell to-valse-applikator kan også benyttes i stedet for den enkelte valse 118.

- 35 Når det er ønskelig at den påførte kjemiske behandlingsmasse på fibre oppvarmes før samling av fibre 113, har apparateksemplet 150 en applikator 116 anordnet nær undersiden av bøssingen 115. Applikatoren 116 er posisjonert slik at den kjemiske

behandlingsmasse påføres, mens fibrene 114 befinner seg ved en tilstrekkelig høy temperatur (for eksempel avgitt fibrene 114 tilstrekkelig varmeenergi) til å forårsake det ønskede viskositetsfall og/eller den ønskede grad av varmeherding (fornetning eller annen økning av molekylvekten) av den pålagte, kjemiske behandlingsmasse avhengig
 5 av den type som påføres. Samtidig er applikatoren 116 posisjonert langt nok vekk fra bøssingen 115 til at den kjemiske behandlingsmasse påføres, mens fibrene 114 befinner ved en temperatur som ikke forårsaker vesentlig skade på massen (for eksempel dekomponering av eventuelt tilstedeværende kjemikalier eller forbindelser). På denne måte kan den resulterende streng 126 tilveiebringes med de ønskede egenskaper for
 10 etterfølgende bearbeiding til en komposittgjenstand.

For glassarmeringsfibre 114 som trekkes fra en konvensjonell bøssing 115 med normal produksjonshastighet, er applikatoren 116 fortrinnsvis anordnet slik at den kjemiske behandlingsmasse legges på glassfibrene 114 minst 7,62 cm og fortrinnsvis rundt 15,24
 15 cm fra bøssingen 115 (fra det punkt der fibrene trer ut av bøssingen). Tilfredsstillende resultater kan oppnås når den kjemiske behandlingsmasse bringes på glassarmeringsfibrene 114 i området fra rundt 20,32 cm til 25,4 cm fra bøssingen 115. Den optimale lokasjon for applikatoren 116 i forhold til bøssingen 115 avhenger for eksempel av den type bøssing som benyttes (for eksempel antallet fibre som trekkes fra bøssingen 115),
 20 temperaturen i det smeltede glassmateriale, typen kjemisk behandlingsmasse som påføres, de ønskede andeler i interfaseområdet rundt i det minste armeringsfibrene 14 og de egenskaper som ønskes for den resulterende streng 124 og den endelige komposittgjenstand.

25 Det kan være ønskelig at den kjemiske behandlingsmasse holdes avkjølt før den påføres på fibrene 14 for å tillate at meget reaktive bestanddeler kan benyttes i massen og for å redusere risikoen for varmekorrosjon nedbrytning av den kjemiske behandlingsmasse. Det kan også være ønskelig at temperaturen i den kjemiske behandlingsmasse, før den påføres, holdes lik mindre enn rundt romtemperatur, av samme grunn. Den kjemiske
 30 behandlingsmasse kan holdes ved den ønskede temperatur på egnet måte. For eksempel kan en kjølevikling senkes ned i den kjemiske behandlingsmasse. Når det dannes kontinuerlige glassfibre, kan det også være ønskelig at apparaturen tilpasses slik at man omgir glassfibrene 114 med en inert atmosfære før den kjemiske masse påføres. Den inerte atmosfære vil bidra til at fuktighet hindres fra akkumulering på overflaten av
 35 fibrene 114 og derved å inhibere fuktighetsindusert sprekking og fuktighetsforårsaket passivering av potensielt reaktive specier på fiberoverflatene slik dette er diskutert ovenfor. En inert atmosfære benyttes imidlertid fortrinnsvis ikke, når man ønsker høy

produksjonsgrad fra bøsningen eller på et hvilket som helst tidspunkt når temperaturen i glassfibrene er tilstrekkelig høy.

På samme måte som med det vann-baserte system som er vist i figur 4, kan fibrene 113 som er belagt med oppløsningsmiddelfri, kjemisk behandlingsmasse inkludere andre fibre enn de kontinuerlige trukne armeringsfibre 114. Således kan fibrene 113 omfatte på forhånd fremstilte armerings- og/eller matriksfibre 152. Som vist i figur 6 blir de på forhånd fremstilte fibre 152 trukket av fra spoler eller andre pakker og så blandet inn i de kontinuerlig fremstilte armeringsfibre 114 før alle fibre 113 samles til en komposittstreng 124. Før sammenfiltring kan de forfremstilte fibre 152 belegges med den samme eller en annen kjemisk behandlingsmasse enn den som ble benyttet på armeringsfibrene 114. Avhengig av typen fibre 152, behøver man ikke bringe kjemisk behandlingsmasse på fibrene 152 før fibrene 113 er sammenfiltret. De samme teknikker og utstyr kan benyttes for kjemisk å behandle hver type armeringsfiber og matriksfiber uansett om de tildannes kontinuerlig eller fremstilles på forhånd.

Den samme applikator 116 kan benyttes for kjemisk å behandle både de på forhånd fremstilte fibre 152 og de kontinuerlig fremstilte fibre 114 før fibrene 113 samles i en streng 124. Alternativt kan en separat applikator 116' benyttes for kjemisk å behandle de på forhånd dannede fibre 152 (som antydnet i stiplede linjer 152'). Hvis en separat applikator 116' benyttes, kan samlemekanismen 127 inkludere en stav eller valse 154 for å bidra til sammenfiltring av fibrene 114 og 152 før de samles til strengen 124. US-SN 08/527 601 supra, beskriver andre metoder og apparaturer for kjemisk behandling av forfremstilte fibre og kontinuerlig fremstilte fibre sammen ved bruk av den samme applikator eller ved separat å benytte forskjellige applikatorer. Alternativt kan noen av fibrene 113, for eksempel matriksfibrene 152, samles med de belagte fibre 120 uten at noen kjemiske behandlingsmasse først påføres.

Man kan så fremstille en komposittgjenstand ved bruk av konvensjonelle teknikker, for eksempel ved støping av en eller flere omhyllede komposittstrenger 116, i form av pellets 132, tråder 140 eller begge deler. Den resulterende komposittgjenstand kan oppnås ved bruk av sprøytstøping, kompresjonsstøping, overføringsstøping eller en hvilken som helst annen støpeteknikk. De omhyllede kompositttråder 140 kan omdannes til en tekstil, for eksempel ved en veve- eller strikkeprosess, og derefter kompresjons- eller overføringsstøpes inn i den ønskede komposittgjenstand. Et eksempel på en slik tekstilfremstillingsmetode og -apparat er beskrevet i US-SN 08/527 601.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av et komposittprodukt omfattende fremstilling av et termoplast-omhyllt komposittstrengmateriale for bruk i et matriksmateriale, omfattende:

å tildanne et antall fibre (113) ved bruk av en in-line prosess som inkluderer kontinuerlig tildanning av nevnte antall fibre fra et smeltet glassmateriale;

10

å påføre en kjernisk behandlingsmasse i en mengde tilstrekkelig til å belegge i det vesentlige alle fibre (113) omfattende armeringsfibre (114) for å danne forimpregnerte fibre, hvori den kjemiske behandlingsmasse er kompatibel med matriksmaterialet;

15 samling av de forimpregnerte fibre til en forimpregnert streng (124) med den kjemiske behandlingsmasse anordnet mellom i det vesentlige alle fibre (113); og

omhylling av den på forhånd impregnerte streng ved en prosess som inkluderer tråd-belegning av den forimpregnerte streng med et termoplastmateriale under dannelse av et termoplastbelegg og å omdanne termoplastbelegget til en termoplastisk hylse under
20 fremstilling av en termoplast-omhyllt komposittstreng (126).

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter kutting av den termoplast-omhyllte komposittstreng (126) til lengder
25 for å danne et antall pellets (132).

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter pakking av den termoplast-omhyllte komposittstreng (126) som en
30 tråd (140).

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at armeringsfibre (114) omfatter forfremstilte armeringsfibre (152).
35

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet av fibre (114) videre omfatter matriksfibre (152).

5 6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter fremstilling av armeringsfibre ved en prosess som inkluderer kontinuerlig å tildanne armeringsfibre (114) fra smeltet glass eller forfremstilling av matriksfibre fra et polymermateriale.

10

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kjemiske behandlingsmasse omfatter vann og et organisk materiale i en mengde som gir en på forhånd impregnert streng (124) med et innhold av organisk materiale fra rundt 2
15 til rundt 25 vekt-% og at fremstillingen av den termoplast-omhyllede kompositstreng (126) videre omfatter fordamping av i det vesentlige alt vann i den kjemiske behandlingsmasse før samletrinnet.

8.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske materialet er et faststoff eller en væske dispergert eller emulgert i vannet.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at
25 innholdet av organisk materiale er fra rundt 2 til rundt 15 vekt-% og at fordampings-trinnet omfatter oppvarming av den kjemiske behandlingsmasse etter påføringstrinnet.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at
30 innholdet av organisk materiale er fra rundt 6 til rundt 7 vekt-% og at oppvarmingen omfatter tilførsel av varmeenergi til den kjemiske behandlingsmasse fra en ekstern kilde eller fra nevnte antall fibre (113).

11.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kjemiske behandlingsmasse er termobindende og at fremstillingen av det termoplast-

omhyllede komposittstrengmaterialet (126) videre omfatter i det minste partielt å herde den kjemiske behandlingsmasse etter påføringstrinnet.

12.

- 5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kjemiske behandlingsmasse er i det vesentlige oppløsningsmiddelfri og i det vesentlige ikke foto-avbindende og at det organiske materialet omfatter en filmdanner og et koblingsmiddel.

10 13.

Fremgangsmåte ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kjemiske behandlingsmasse er termoplastisk, at filmdanneren omfatter en lavmolekylvektstermoplastpolymer og at koblingsmidlet omfatter et funksjonalisert, organisk substrat.

15

14.

- Fremgangsmåte ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kjemiske behandlingsmasse er termo-avbindende, at filmdanneren omfatter minst en av en multifunksjonell monomer og en lavmolekylvektsmonofunksjonell monomer og at
20 koblingsmidlet omfatter et funksjonalisert, organisk substrat.

15.

- Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å kombinere den termoplast-omhyllede komposittstreng (126) med
25 matriksmaterialet (152) for å danne en komposittformulering og å støpe komposittformuleringen.

16.

- Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
30 videre omfatter tildanning av den termoplast-omhyllede komposittstreng (126) til pellets (132) og å støpe disse pellets (132) kombinert med et harpiksholdig matriksmateriale under dannelsen av en fiber-armert komposittgjenstand.

17.

- 35 Komposittprodukt, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter et antall termoplast-omhyllede komposittstrenger (126) som kan anvendes ved tildanning av en fiber-armert komposittgjenstand inneholdende et matriksmateriale, idet hver av de

- termoplast-omhyllende komposittstrenger omfatter en på forhånd impregneret streng (124) omfattende et antall samlede fibre (113) fremstilt ved bruk av en in-line prosess som inkluderer kontinuerlig tildanning av nevnte antall fibre fra et smeltet glassmateriale, inkludert armeringsfibre (114) som i det vesentlige er belagt med en termoplastisk eller
- 5 termo-avbindende kjemisk behandlingsmasse som er kompatibel med matriksmaterialet, der den kjemiske behandlingsmasse er termoherdende i det vesentlige oppløsningsmiddel-fri og i det vesentlige ikke-fotoherdende, og omfatter (i) en filmdanner inneholdende minst en av en multifunksjonell monomer og en lavmolekylveksmonofuksjonell monomer og (ii) et koblingsmiddel inneholdende, et funksjonalisert, organisk substrat.
- 10
18.
Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d a t komposittstrengene er pakket i trådform (140).
- 15
19.
Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d a t antallet samlede fibre (113) tallmessig ligger i området fra rundt 1500 til rundt 10000 og fortrinnsvis rundt 2000 til rundt 4000.
- 20
20.
Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d a t antallet samlede fibre (113) videre inkluderer matriksfibre (152), fremstilt fra et termoplastmateriale.
- 25
21.
Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den kjemiske behandlingsmasse omfatter et organisk materiale og at hver forimpregneret streng (124) har et innhold av organisk materiale fra rundt 2% til rundt 25 vekt-%, fortrinnsvis 2% til rundt 15 vekt-% og helst rundt 6% til rundt 7 vekt-%.
- 30
22.
Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den kjemiske behandlingsmasse er termoplastisk, i det vesentlige oppløsningsmiddel-fri og i det vesentlige ikke-fotoherdende, og omfatter

- (i) en filmdanner inneholdende et lavmolekylvektstermoplastisk polymermateriale og
- (ii) et koblingsmiddel inneholdende et funksjonalisert, organisk substrat.

5 23.

Komposittprodukt ifølge krav 22, k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet komposittstrenger (126) er støpt med et matriksmateriale.

24.

10 Komposittprodukt ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at antallet komposittstrenger (126) er støpt med et matriksmateriale (152).

FIG. 1

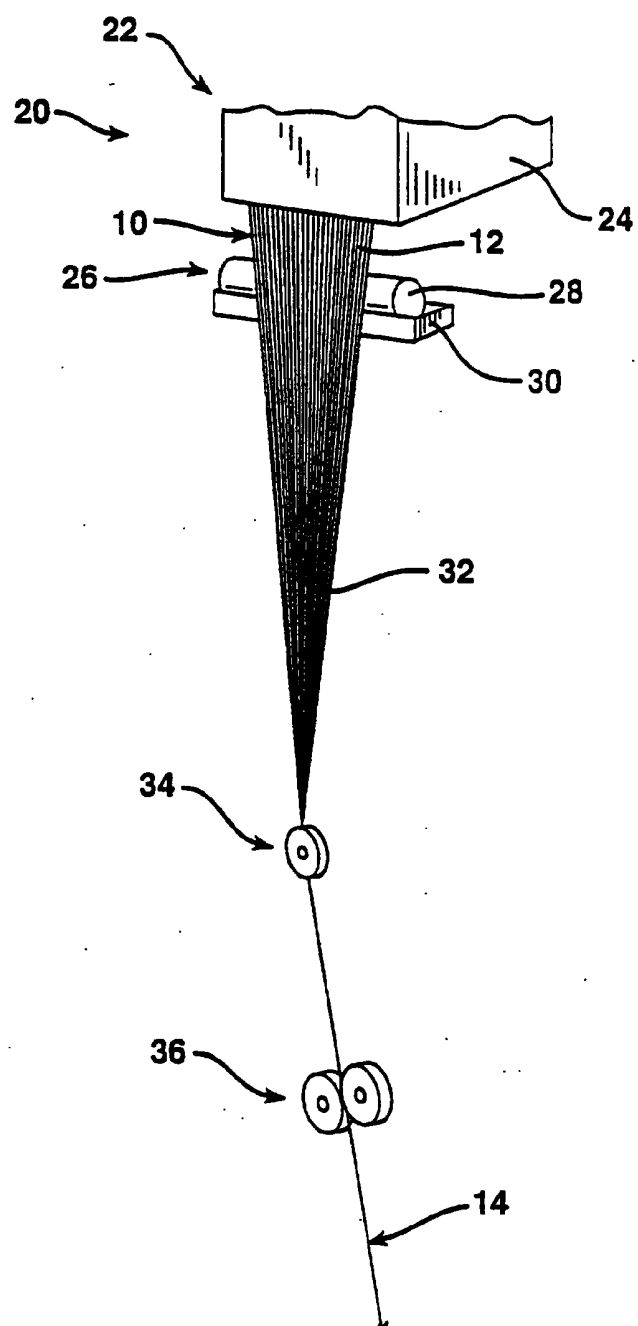


FIG. 2

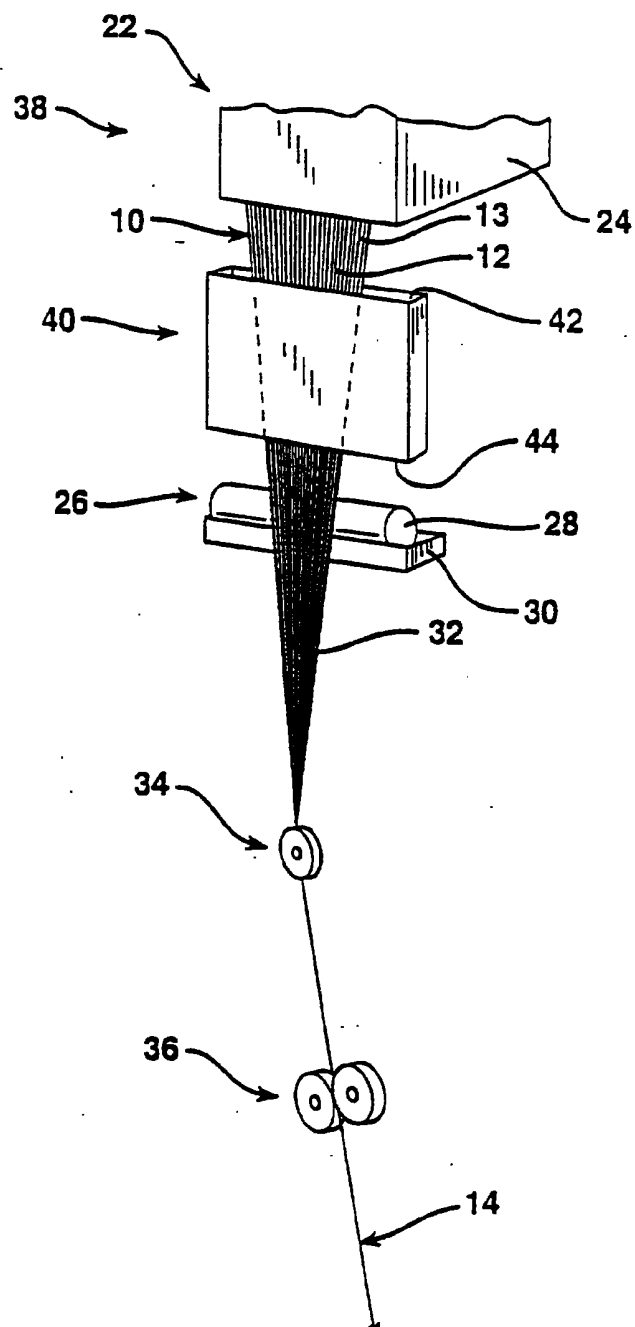
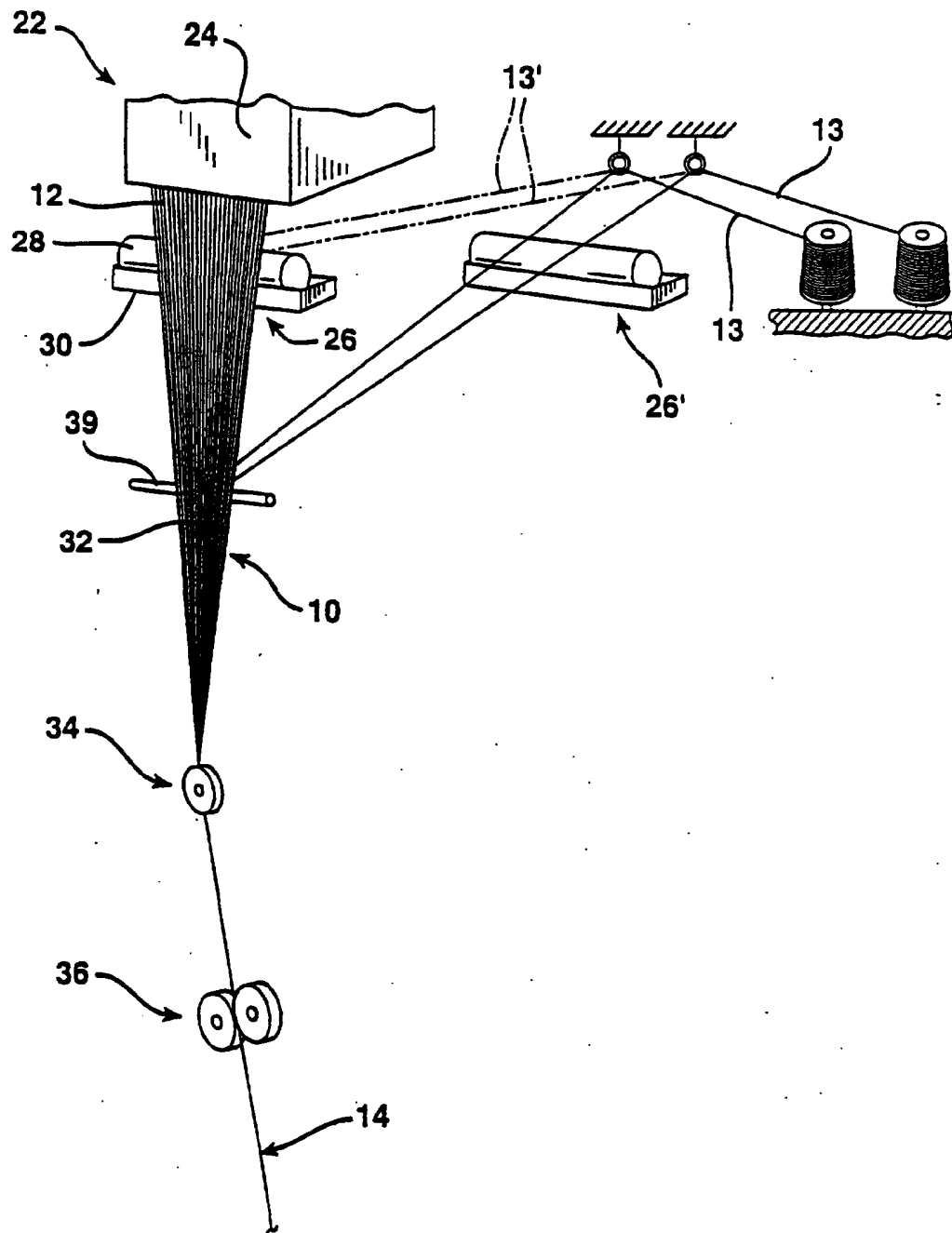


FIG. 3



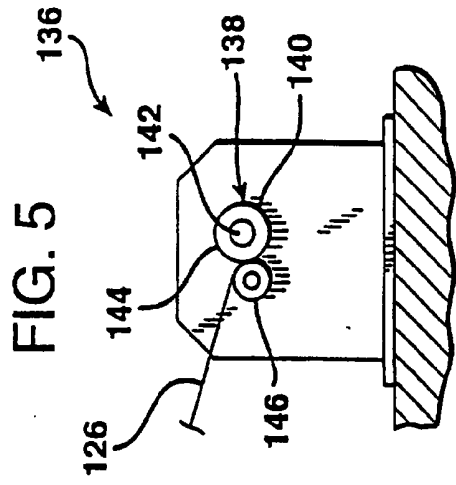
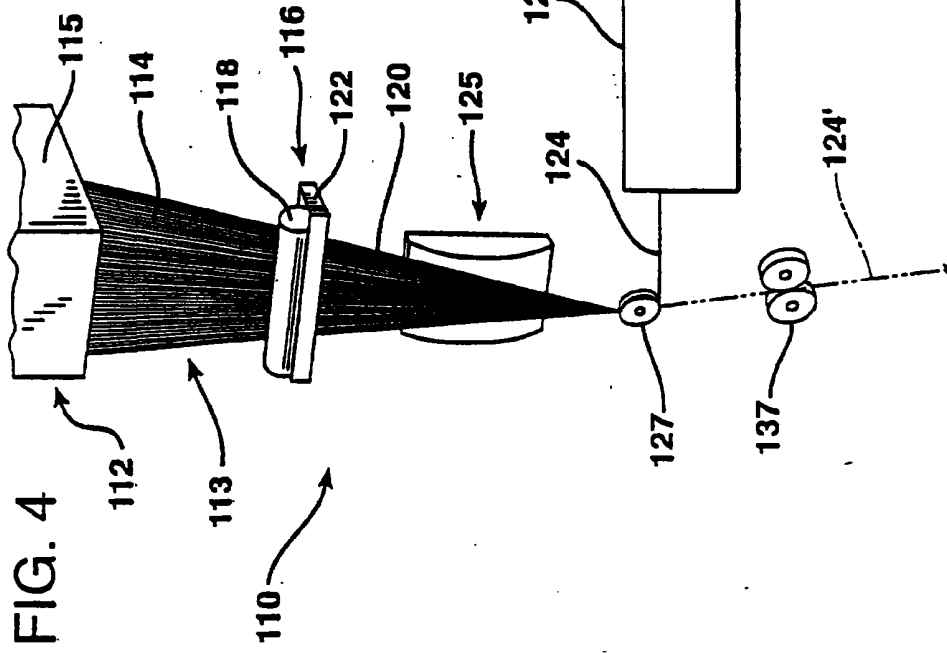


FIG. 6

