



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004120282/03, 05.12.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.12.2002(30) Конвенционный приоритет:
05.12.2001 (пп.1-16) FR 01 15686

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2005

(45) Опубликовано: 10.11.2007 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: FR 2772369 A, 18.06.1999. FR 2727972
A, 14.06.1996. GB 1256352, 08.12.1971. JP
10114830, 06.05.1998.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
05.07.2004(86) Заявка РСТ:
FR 02/04196 (05.12.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 03/048066 (12.06.2003)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):
МУАРО Патрик (FR)(73) Патентообладатель(и):
СЭН-ГОБЭН ВЕТРОТЕКС ФРАНС С.А. (FR)(54) ЗАМАСЛИВАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СТЕКЛЯННЫХ НИТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОЙ ЗАМАСЛИВАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ СТЕКЛЯННЫЕ НИТИ И
КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УКАЗАННЫЕ НИТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к замасливающей композиции для нанесения на стеклянные нити. Технический результат изобретения заключается в контроле времени гелеобразования замасливающих композиций. Замасливающая композиция содержит раствор, содержащий менее 5 мас.% растворителя, и систему основы, способную термически полимеризоваться. Система основы содержит, по меньшей мере, 60 мас.% компонентов с молекулярной массой менее 750 и, по меньшей мере, 60 мас.% компонентов смеси: компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере,

одну реакционноспособную эпоксигруппу; компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную аминогруппу (первичную или вторичную); компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную гидроксигруппу. Содержание гидрокси-компонента(ов) составляет от 10 до 30 мас.% от массы замасливающей композиции, а отношение числа реакционноспособных эпоксигрупп к сумме числа реакционноспособных амино-групп и числа гидроксигрупп находится в интервале от 0,2 до 2,5. 3 н. и 13 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004120282/03, 05.12.2002**(24) Effective date for property rights: **05.12.2002**(30) Priority:
05.12.2001 (cl.1-16) FR 01 15686(43) Application published: **20.05.2005**(45) Date of publication: **10.11.2007 Bull. 31**(85) Commencement of national phase: **05.07.2004**(86) PCT application:
FR 02/04196 (05.12.2002)(87) PCT publication:
WO 03/048066 (12.06.2003)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**(72) Inventor(s):
MUARO Patrik (FR)(73) Proprietor(s):
SEhN-GOBEhN VETROTEKS FRANS S.A. (FR)(54) **SIZING COMPOSITION FOR GLASS FIBERS, GLASS FIBERS MADE WITH THE USE OF THIS COMPOSITION AND COMPOSITES CONTAINING SUCH FIBERS**

(57) Abstract:

FIELD: production of sizing compositions applied on glass fibers.

SUBSTANCE: proposed sizing composition contains lesser than 5 mass-% of solvent and system of base which is thermally polymerizable. System of base contains at least 60 mass-% of components at molecular mass lesser than 750 and at least 60 mass-% of components of the following mixture: components having at least one reactive epoxy group; components having at least one

reactive amino-group (primary or secondary); components having at least one reactive hydroxygroup. Content of hydroxycomponents ranges from 10 to 30 mass-% of mass of sizing composition and ratio of number of epoxy sections to sum of number of reactive amino-sections and number of hydroxy-sections in sizing composition is within 0.2-2.5.

EFFECT: possibility of control of time required for gelling of sizing compositions.

16 cl, 6 ex

Настоящее изобретение относится к замасливающей композиции для стеклянных нитей, к полученным с использованием этой замасливающей композиции стеклянным нитям, а также к композитам, содержащим указанные стеклянные нити.

5 Получение стеклянных нитей для армирования осуществляют известным образом из струек расплавленного стекла, вытекающих из отверстий фильер. Указанные струйки вытягивают до получения непрерывных комплексных нитей, а затем указанные комплексные нити группируют в нити основы, которые потом собирают в различные формы: катушки с непрерывными нитями, маты из непрерывных или резаных нитей, резаные нити, ...

10 Перед группировкой в нити комплексные нити покрывают связующим с помощью специального приспособления. Нанесение замасливателя необходимо, с одной стороны, для формования нитей, а с другой стороны, для получения композитов, включающих указанные нити, в качестве агента для армирования и других органических и/или неорганических материалов.

15 Прежде всего, замасливатель выступает в качестве смачивающего агента и защищает нити от истирания, которое происходит в том случае, когда нити трутся с большой скоростью о различные приспособления, которые используются в известном способе. Важно, чтобы стеклянная нить обладала способностью к смещению ("скольжению"), достаточному, чтобы выдерживать последующие трансформирующие операции, такие как
20 перемотка и наматывание на соответствующие основы при ткачестве с тем, чтобы максимально избежать трений, способных разрушить комплексные нити.

Назначение замасливания заключается в том, чтобы придать указанным нитям целостность, т.е. связать комплексные нити между собой. Эта целостность особенно важна в текстильном производстве, где нити подвергаются сильным механическим
25 воздействиям, в частности растяжению. Таким образом, когда комплексные нити слабо связаны друг с другом, они имеют тенденцию разрываться легче, чем когда они взаимодействуют друг с другом, и образовывать зацепки, которые мешают работе текстильных машин и даже приводят к необходимости их остановки. Кроме того, считается, что с нецельными нитями сложно работать, в частности, когда речь идет о
30 наматывании бобин, так как разрушенные комплексные нити оказываются на боковых поверхностях. Помимо низкой эстетичности, нити, извлеченные из бобин, сложнее разматывать.

Назначение замасливателя заключается также в том, чтобы способствовать смачиванию и/или пропитыванию нитей армируемыми материалами, при этом образуются связи между
35 нитями и указанными материалами. От способности материала прилипнуть к нитям и от способности к смачиванию и/или пропитыванию нитей материалом зависят механические свойства конечных композитов. В большинстве случаев связующее позволяет получить композиты, обладающие улучшенными механическими свойствами.

Замасливающие композиции должны также выдерживать условия производства нитей,
40 требующих, в частности, повышенных скоростей вытягивания комплексных нитей, которые могут достигать нескольких десятков метров в секунду. Они должны также выдерживать сдвиговые усилия, вызванные прохождением комплексных нитей, в частности, это касается вязкости, которая не должна значительно колебаться, и обладать способностью правильно смачивать поверхность комплексных нитей, с целью получения покрытий, имеющих
45 однородную защитную оболочку по всей их длине. Если замасливающие композиции предназначены для полимеризации, то они должны также сохранять устойчивость при температурах под фильерой (порядка от 60 до 100°C). В частности, желательно, чтобы способные полимеризоваться компоненты обладали меньшим давлением пара при
50 указанных температурах с тем, чтобы избежать проблем колебания концентрации вследствие улетучивания отдельных компонентов. Важно также контролировать степень конверсии, которую определяют как отношение числа прореагировавших групп в связующем к числу исходных реакционноспособных групп, с тем, чтобы гарантировать получение пропитанных стеклянных нитей постоянного качества. Степень конверсии

должна быть, в частности, близка к ожидаемой теоретической с тем, чтобы избежать изменения свойств связующего с течением времени.

В общем случае, замасливающие композиции выбирают таким образом, чтобы они могли выполнять указанные выше функции и не участвовали в химических реакциях, которые могут привести к значительному увеличению вязкости, как во время хранения при комнатной температуре, так и в условиях повышенных температур под фильерой.

Наиболее часто используемым замасливателем являются водные связующие с низкой вязкостью, которые легче использовать, но которые приходится добавлять к комплексным нитям в больших количествах. Обычно вода составляет более 80 мас.% замасливателя, поэтому приходится сушить нити перед их использованием, так как вода может также привести к уменьшению адгезионной способности нитей к армируемому материалу. Сушка термической обработкой является долгой и дорогостоящей операцией, которая требует идеальной адаптации к условиям изготовления нитей. Подобная обработка не является нейтральной по отношению к пропитанным нитям. Когда пропитанная нить находится в намотанном состоянии, это может привести к модификации распределения компонентов связующего путем неравномерной и/или селективной миграции, окрашиванию нити и деформации наматывания. Деформация наблюдается также в отсутствие сушки на намотках тонких нитей с прямыми (или слоистыми) краями (линейная масса или титр менее 600 текс (г/км)), покрытых водным замасливателем.

Для решения вышеуказанных проблем предлагаются замасливающие композиции, названные безводными, то есть композиции, которые содержат менее 5 мас.% растворителя. Подобные композиции описаны, например, в следующих патентных заявках:

В патенте Франции FR-A-2727972 предлагается композиция для замасливания стеклянных нитей, которые полимеризуют под действием ультрафиолетового излучения или пучка электронов. Указанная композиция включает способную полимеризоваться систему основы, которая содержит, по меньшей мере, один компонент с молекулярной массой менее 750, имеет, по меньшей мере, одну эпокси группу и содержит, по меньшей мере, 60 мас.% одного или нескольких компонентов с молекулярной массой менее 750, имеющих, по меньшей мере, одну эпокси группу, гидроксигруппу, винилэфирную группу, акриловую группу или метакриловую группу.

В патенте Франции FR-A-2772369 описывается замасливающая композиция для стеклянных нитей, которая не требует последующей стадии термообработки после осаждения на нити. Указанная композиция содержит, по меньшей мере, 60 мас.% компонентов, способных полимеризоваться; по меньшей мере, 60% указанных компонентов имеют молекулярную массу менее 750, и указанные способные полимеризоваться компоненты содержат, по меньшей мере, смесь одного компонента(ов), имеющего, по меньшей мере, одну реакционноспособную акриловую и/или метакриловую группу, и смесь компонента(ов), имеющего, по меньшей мере, одну первичную и/или вторичную аминогруппу, при этом 20 мас.% указанных компонентов имеют, по меньшей мере, две реакционноспособные акриловые, метакриловые группы, первичные и/или вторичные аминогруппы.

Приведенные выше безводные композиции содержат большое количество мономеров, способных полимеризоваться при комнатной температуре. Учитывая, что проходит очень мало времени, обычно менее секунды, между осаждением слоя композиции на стеклянные комплексные нити и намоткой нити, то витки наматывания обычно неполностью покрываются способным полимеризоваться связующим. В условиях прямого наматывания нити для образования намотки с прямыми (слоистыми) краями скорость полимеризации часто оказывается недостаточной, чтобы способствовать эффективной блокировке первых слоев нити. Под воздействием накапливающихся последующих слоев нижние слои имеют тенденцию оседать, что приводит, таким образом, к модификации размерных характеристик намотки в процессе наматывания. Наблюдаемые недостатки (деформация, увеличение длины, ...) делают подобные намотки непригодными для использования в устройствах, для которых они предназначены.

В указанных ранее условиях замасливающая композиция должна быть помещена на комплексные нити в жидком состоянии и быстро преобразована в гелеобразное состояние в процессе намотки нити. Время, необходимое для достижения гелеобразного состояния ("время гелеобразования"), зависит от температуры при осаждении, при этом указанная температура обычно составляет от 60 до 100°C в обычных условиях получения комплексных нитей. Время гелеобразования зависит также от получаемого типа намотки и может значительно изменяться в зависимости от типа конструкции (правильность краев, угол пересечения, ...). Таким образом, замасливающая композиция, предназначенная для образования намоток с прямыми краями, рассматривается как удовлетворительная, если ее время гелеобразования, измеренное при комнатной температуре (порядка 25°C) составляет от 10 до 40 минут, предпочтительно от 15 до 30 минут. Если речь идет об образовании намоток типа "пирога" (слои), то предпочтительно рассматривают замасливающую композицию, имеющую более высокое время гелеобразования, составляющее порядка 100 минут. Кроме того, время гелеобразования также влияет на конечные свойства нити, в частности на уровень ее целостности, который обычно тем ниже, чем быстрее протекает реакция полимеризации.

Осаждение замасливающих композиций, основанное на полимеризации эпокси-соединения(ий) и аминоксодержащего(щих) соединения(ий), может быть осуществлено двумя способами: либо в одну стадию с использованием композиции, содержащей сочетание реакционноспособных эпокси- и аминоксодержащих соединений, либо в две стадии, при этом комплексные нити покрывают первой композицией, содержащей один тип реакционноспособных соединений (эпокси или аминоксодержащие), а затем второй композицией, содержащей другой тип реакционноспособных соединений (амино или эпокси). Независимо от выбранного способа время гелеобразования является относительно большим и составляет порядка двух часов и более.

Можно уменьшить время гелеобразования, используя соединения, имеющие повышенную реакционную способность, в частности первичные амины, и/или увеличивая количество указанных соединений в композиции. Тем не менее, известно, что указанные амины обладают высокой токсичностью и часто значительным давлением паров при температуре осаждения (от 60 до 100°C, как указано ранее). Поэтому их использование предпочтительно ограничено, чтобы уменьшить риск повредить здоровью людей, которые работают в указанных условиях.

Целью настоящего изобретения является контролирование времени гелеобразования способных полимеризоваться замасливающих композиций, предназначенных для покрытия стеклянных нитей, которые получают взаимодействием соединения(ий), содержащего(их) одну или несколько эпоксигрупп, соединения(ий), содержащего(их) одну или несколько аминоксодержащих групп и соединений, содержащих одну или несколько гидроксигрупп, позволяющих, таким образом, адаптировать указанное время к определенным применениям.

Другой целью настоящего соединения является замасливающая композиция, в которой содержание первичных аминов поддерживают на как можно более низком уровне, согласовывая время гелеобразования с условиями получения стеклянных нитей.

Объектом настоящего изобретения являются также стеклянные нити, покрытые указанной замасливающей композицией, при этом указанные нити обладают твердостью и более высокой целостностью и способны эффективно армировать органические и/или неорганические материалы, с целью образования композитов.

Замасливающая композиция по настоящему изобретению состоит из раствора, содержащего менее 5 мас.% растворителя, и из обладающей способностью термически полимеризоваться системы основы, которая содержит, по меньшей мере, 60 мас.% компонентов с молекулярной массой менее 750 и, по меньшей мере, 60 мас.% компонентов смеси:

компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную эпоксигруппу,

компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную

аминогруппу, предпочтительно, первичную или вторичную аминогруппу, и компонента(ов), имеющего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную гидроксигруппу.

В настоящем изобретении приведенные ниже выражения имеют следующее значение.

5 Под "растворителем" понимают воду и органические растворители, которые можно использовать для растворения некоторых способных полимеризоваться компонентов. Если растворитель (растворители) содержится в ограниченном количестве, то специальной обработки для их удаления не требуется. В большинстве случаев связующие по изобретению вообще не содержат растворитель.

10 Под терминами "полимеризоваться", "способный полимеризоваться", "полимеризация", ... понимают соответственно "полимеризоваться и/или сшиваться", "способный полимеризоваться и/или способный сшиваться", "полимеризация и/или сшивание", ...

15 Под "реакционноспособной группой" понимают группу, способную участвовать в реакции полимеризации замасливателя, при этом полимеризацию можно осуществить при обычной температуре получения нитей, то есть без дополнительной тепловой обработки, что является предпочтительным, или при более высокой температуре (термическая полимеризация).

20 Под "способной полимеризоваться системой основы" понимают совокупность необходимых компонентов, которые позволяют получить ожидаемую полимерную структуру замасливателя.

Впоследствии под "эпокси-компонентом (компонентами)", под "амино-компонентом (компонентами)" и под "гидрокси-компонентом (компонентами)" понимают соответственно "компонент(ы), имеющий(ие) по меньшей мере, одну реакционноспособную эпоксигруппу", "компонент(ы), имеющий(ие), по меньшей мере, одну реакционноспособную аминогруппу", 25 и "компонент(ы), имеющий(ие), по меньшей мере, одну реакционноспособную гидроксигруппу".

Замасливающая композиция по настоящему изобретению согласована с условиями прямого способа получения стеклянных нитей, при этом вязкость композиции подбирают в зависимости от скорости вытягивания и диаметра комплексных нитей, которые поступают 30 поперечно. Композиция по настоящему изобретению обладает также скоростью смачивания нити, сравнимой со скоростью вытягивания нитей.

Как правило, способная полимеризоваться система основы включает от 60 до 100 мас.% замасливающей композиции по настоящему изобретению, предпочтительно от 75 до 100% от массы композиции, и в большинстве случаев от 80 до 100% от массы композиции.

35 Система основы преимущественно состоит (предпочтительно от 80 мас.% и до 100 мас.% в большинстве случаев) из эпокси-компонента(ов), амино-компонента(ов) и гидрокси-компонента(ов), при этом использование указанной смеси компонентов способствует получению после полимеризации полимеров за счет взаимодействия различных amino-, эпокси- и гидроксигрупп исходных компонентов. В частности, этими 40 компонентами являются тройные эпокси-амино-гидрокси-полимеры, которые входят в основном в структуру полимеризованного связующего, и из указанной структуры непосредственно определяет свойства пропитанных стеклянных нитей.

Кроме того, в системе основы большую часть (предпочтительно, по меньшей мере, от 70 мас.% до 100 мас.%) составляет(ют) компонент(ы) с молекулярной массой менее 750, при 45 этом основную часть указанного компонента(ов) обычно составляют вышеприведенных эпокси-, amino- и гидрокси-компоненты.

В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно и обычно упомянутые компоненты с молекулярной массой менее 750 имеют молекулярную массу менее 500.

50 Если система основы включает компоненты с молекулярной массой более 750, то она предпочтительно содержит один или несколько эпокси-компонентов с молекулярной массой более 1000 (преполимеры). Содержание указанных компонентов обычно составляет менее 20 мас.% замасливающей композиции, так как более высокое содержание приводит к тому, что вязкость, а также реакционная способность данной композиции становятся слишком

большими для осаждения связующего на стеклянные нити в условиях вышеупомянутого способа.

В соответствии с некоторыми способами осуществления настоящего изобретения, система основы по настоящему изобретению может иметь низкое содержание (менее 25%) компонента(ов), входящего(их) в структуру полимеризованного связующего, но не имеющего(их) эпокси-, amino и гидроксигрупп и/или обладающего(их) более высокой молекулярной массой. Содержание указанных компонентов предпочтительно составляет менее 15% и еще более предпочтительно, по меньшей мере, равно 5%.

В соответствии с предпочтительным способом осуществления настоящего изобретения, который позволяет добиться наиболее удовлетворительных результатов, система основы состоит из эпокси-компонента(ов), amino-компонента(ов), содержащего(их) две реакционноспособные aminoгруппы, и из компонента(ов), содержащего(их), по меньшей мере, одну реакционноспособную гидроксигруппу. Предпочтительно aminoгруппы являются первичными и/или вторичными и еще более предпочтительно первичными aminoгруппами.

Каждый из эпокси-, amino- или гидрокси-компонентов, которые могут использоваться в системе основы, может иметь одну или несколько реакционноспособных эпокси-, amino- или гидроксигрупп.

Эпокси-компонент(ы) системы основы может (могут), в частности, включать:

- компоненты, содержащие одну эпоксигруппу: простые глицидиловые эфиры, такие как С₄-С₁₆ алкилглицидиловые эфиры, например, 2-этилгексилглицидиловый эфир, лаурилглицидиловый эфир и акрилоксигексилглицидиловый эфир, ароматические простые глицидиловые эфиры, такие как фенилглицидиловый эфир, п-трет-бутилфенилглицидиловый эфир, нонилфенилглицидиловый эфир, крезилглицидиловый эфир, сложные глицидиловые эфиры разных кислот, такие как сложный глицидиловый моноэфир пивалевой кислоты или сложный глицидиловый моноэфир неодекановой кислоты,

- компоненты, содержащие две эпоксигруппы: диоксид лимонена, дипоксиды полигликолей, простые диглицидиловые эфиры, такие как 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир неопентилгликоля, диглицидиловый эфир

бромнеопентилгликоля, 1,6-гександиолдиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир циклогександиметилола, диглицидиловый эфир резорцина, диглицидиловый эфир бифенола А, диглицидиловый эфир бифенола F, сложные диглицидиловые эфиры, сложный диглицидиловый эфир гексадигидрофталевого ангидрида, диглицидилгидантоин, триглицидилизоцианурат, новолачные эпоксифенольные смолы, новолачные

эпоксикрезольные смолы, - компонентов, содержащих три эпоксигруппы: простой триглицидиловый эфир триметилолэтана, простой триглицидиловый эфир триметилпропана, сложные триглицидиловые эфиры пальмового масла, триглицидиловый эфир трифенилметана, сложные триглицидиловые эфиры п-аминофенола, новолачные эпоксифенольные смолы, новолачные эпоксикрезольные смолы,

- компоненты, содержащие, по меньшей мере, четыре эпоксигруппы: полиэпоксиполибутадиены, простые полиглицидиловые эфиры алифатических многоатомных спиртов, новолачные эпоксифенольные смолы, новолачные эпоксикрезольные смолы, тетра(параглицидоксифенил)этан, 4,4'-

(диглицидиламино)дифенил-метан, N,N,N',N'-тетраглицидил-А,А'-бис(4-аминофенил)-п-диизопропилбензол и N,N,N',N'-тетраглицидил-А,А'-бис(4-амино-3,5-диметил-фенил)-п-диизопропил-бензол.

Среди вышеприведенных компонентов предпочтительными являются те, которые содержат от одной до трех реакционноспособных эпоксигрупп.

Как правило, в соответствии с изобретением содержание эпокси-компонента(ов) системы основы составляет от 15 до 85 мас.% замасливающей композиции, предпочтительно приблизительно от 25 до 75 мас.% замасливающей композиции. В большинстве случаев она составляет от 35 до 65 мас.% замасливающей композиции.

Амино-компонент(ы) системы основы можно выбрать из компонентов, содержащих одну или несколько первичных и/или вторичных аминогрупп, таких как:

- компоненты с линейной, разветвленной или циклической цепочкой, возможно содержащие один или несколько гетероатомов и/или одну или несколько кратных связей, например, этилен диамин, гексаметилендиамин или поли(этилен)полиамины, возможно алкоксилированные, дипентиламин, диизопентиламин, дигексиламин, 2-бутил-2-этил-1,5-пентандиамин, N,N-бис(3-аминопропил)-метиламин, α -(2-аминометилэтил)- ω -(2-аминометил-этокси)поли-(окси(метил-1,2-этандинил)), N'-(3-аминопропил)-N,N'-диметил-1,3-пропандиамин, C,C,C-триметил-1,6-гександиамин, N-этилметаллиламины, 2-пиперидинон, цианогуанидин, полиамидоамины и их производные, изофорондиамин, ментандиамин, N-аминоэтилпиперазин, пиррол, 1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолидинон, пиразол, 2-метилпиперазин, аминоэтилпиперазин, 2,6-диметилморфолин, N-аминоэтилморфолин, 2-пропилимидазол, 2-изопропилимидазол и 2,6-диаминопиридин,
- ароматические компоненты, такие как бензиламин, м- или п-фенилендиамин, м-ксилилендиамин, диэтилтолуолдиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'-диаминодифенилметан, 4,4'-метилен-бис(2-хлороанилин), 4,4'-диаминодифенилсульфон, бензогуанамин и диамино-1-фенил-1,3,3-триметилиндан.

В качестве amino-компонента(ов) системы основы можно также использовать один или несколько компонентов, содержащих одну или несколько третичных аминогрупп, такие как 2-фенил-2-имидазолин, 2-этилимидазол, 1,1-диметокси N,N-диметилметанамина, N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодициклогексилметан, N,N,N',N'',N''-пентаметилдиэтилентриамин, N,N-бис-(2-гидроксиэтил)анилин, тетрабутилмочевина, 4-(диэтиламино)бензойная кислота и 1-метил-пирролидин.

Амино-компоненты выбирают предпочтительно из компонентов, содержащих одну или несколько первичных и/или вторичных амино-групп.

Как правило, в соответствии с настоящим изобретением содержание amino-компонента(ов) системы основы превышает или равно 5 мас.% композиции с тем, чтобы способствовать реакции сополимеризации с эпокси-компонентом(ами). Содержание обычно составляет от 5 до 40 мас.% замасливающей композиции и в большинстве случаев она составляет от 10 до 30 мас.% замасливающей композиции.

Гидрокси-компонент(ы) системы основы можно выбрать из таких, как:

- C₃-C₂₀-алифатические или циклоалифатические спирты, такие как предпочтительно C₈-C₂₀-жирные моноспирты, возможно содержащие один или несколько оксиалкиленовых фрагментов, предпочтительно оксиэтиленовых фрагментов, диолы, например, бутандиол, пентандиол, гександиол и циклогександиол, триолы, например, глицерин и триметилпропан, и тетраолы, например, пентаэритрит,
- спирты, содержащие, по меньшей мере, один ароматический цикл, например, 4-трет-бутилфенол, резорцин, бифенол А, бифенол F и бифенолпростыеполиэферы,
- поли(оксиалкилен)многоатомные спирты, например, поли(оксиэтилен)многоатомные спирты, поли(оксипропилен) многоатомные спирты и поли(оксиэтилен)(оксипропилен)-многоатомные спирты, предпочтительно содержащие две или три гидроксигруппы,
- аминосспирты с линейной или разветвленной углеводородной цепочкой, которые могут содержать один или несколько гетероатомов, например, 2-(2-аминоэтил)аминоэтанол, 2-(2-(3-аминопропокси)-этокси)-этанол, 2-диизопропиламиноэтанол, 3-аминопропанол, N-бутилдиэтанолламин, 2-амино-2-этил-1,3-пропандиол, диизопропиламино-1,2-пропандиол, 3-диэтиламино-1,2-пропандиол, три(гидроксиметил)аминометан, триэтанолламин и триизопропанолламин, ароматические аминосспирты, например, 4-аминофенол, диметиламинофенол или трис(N,N,N-диметиламиноэтил)фенол.

Гидрокси-компоненты по изобретению выбирают предпочтительно из спиртов, содержащих, по меньшей мере, две гидроксигруппы и еще более предпочтительно две или три гидроксигруппы, и из аминосспиртов, содержащих одну или несколько первичных и/или вторичных аминогрупп.

Содержание гидроксикомпонента(ов) системы основы изменяется в тех же пределах, что

и приведенное ниже содержание amino-компонента(ов).

В общем случае число реакционноспособных участков эпокси-компонентов превосходит число реакционноспособных участков amino-компонентов. Также число реакционноспособных участков эпокси-компонентов превосходит число

5 реакционноспособных участков гидрокси-компонентов. Предпочтительно по настоящему изобретению, особенно в том случае, когда amino-компоненты системы основы являются первичными или вторичными amino-компонентами, соотношение r между числом реакционноспособных эпокси-участков и суммой числа реакционноспособных amino-участков и числа гидрокси-участков находится в интервале от 0,2 до 2,5 (эпоксигруппа
10 считается за один реакционноспособный эпокси-участок, первичная аминогруппа считается за два реакционноспособных amino-участка, вторичная аминогруппа считается за один реакционноспособный amino-участок и гидроксигруппа считается за один реакционноспособный гидрокси-участок).

В большинстве случаев в соответствии с настоящим изобретением указанное
15 соотношение r находится в интервале от 0,3 до 1,7, предпочтительно от 0,4 до 1,3.

В общем случае, соотношение r' между числом реакционноспособных amino-участков и числом реакционноспособных гидрокси-участков находится в интервале от 0,5 до 20 и предпочтительно от 0,8 до 15.

Замасливающая композиция может содержать помимо системы основы, по меньшей
20 мере, один катализатор, который способствует полимеризации связующего, облегчая раскрытие эпоксигрупп. Указанный катализатор предпочтительно выбирают из слабых оснований, например третичных аминов, которые могут играть роль катализатора, таких как триалкиламины, эпоксиамины (N-2,3 диэпоксипропиланилин, N,N-диалкилалканол амины, соли поликислот с третичными аминами и т.д.

25 Процентное содержание компонентов, играющих только роль катализаторов системы основы (т.е. не участвующих в структуре полимеризованного замасливателя) обычно составляет менее 8 мас.% связующей композиции, в большинстве случаев менее 4 мас.%. Присутствие катализатора позволяет использовать первичные и/или вторичные менее реакционноспособные amino-компоненты. В случае очень реакционноспособных amino-
30 компонентов, таких как N-аминоэтилпиперазин, ментандиамин или производные имидазола, присутствие катализатора не является необходимым.

Помимо вышеприведенных компонентов, которые преимущественно участвуют в
структуре полимеризованного замасливателя, и в случае необходимости катализаторов, замасливающая композиция может содержать один или несколько компонентов (далее
35 обозначенных добавками). Указанные добавки придают замасливателю особые свойства и если композицию получают в две стадии, что является предпочтительным, они могут быть добавлены в ту и/или другую композицию, составляющую замасливатель.

В качестве добавки композиция по изобретению может содержать, по меньшей мере, один связывающий агент, позволяющий закрепить связующее на стекле. Связывающий
40 агент может являться компонентом системы основы и в этом случае он участвует в реакции полимеризации, или компонентом, играющим только роль добавки.

Содержание связывающего(их) агента(ов) обычно находится в интервале от 0 до 30 мас.% замасливающей композиции и, в большинстве случаев, более 5 мас.%. Предпочтительно, она находится в интервале от 10 до 25 мас.% композиции.

45 Связывающий агент обычно выбирают из силанов, таких как гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, гамма-акрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, поли(оксиэтилен/оксипропилен) триметоксисилан, гамма-аминопропилтриэтоксисилан, винил-триметоксисилан, фениламинопропилтриметоксисилан, стириламиноэтил-аминопропилтриметоксисилан или
50 третбутилкарбамоилпропилтриметоксисилан, силоксаны, титанаты, цирконаты и смеси указанных соединений. Предпочтительно выбирают силаны.

В качестве добавки композиция может содержать, по меньшей мере, один агент, применяемый в текстильной промышленности, который преимущественно играет роль

смазки и который во многих случаях является необходимым для того, чтобы композиция имела замасливающие функции.

Содержание агента, применяемого в текстильной промышленности, обычно составляет от 0 до 30 мас.% композиции, и предпочтительно, по меньшей мере, равно 4%.

5 Агент, применяемый в текстильной промышленности, обычно выбирают из жирных сложных эфиров, таких как дециллаурат, изопропилпальмитат, цетилапальмитат, изопропилстеарат, изобутилстеарат, адипат этиленгликоля или триоктаноат триметилпропана, производных алкилфенолов, таких как этоксилированный
10 нонилфенол, производных полиалкиленгликолей, таких как изостеарат полиэтиленгликоля, содержащий предпочтительно менее 10 оксиэтиленовых звеньев, смеси на основе минеральных масел, и смесей указанных соединений.

Композиция по изобретению может также содержать в качестве добавки, по меньшей мере, один пленкообразующий агент, который играет уникальную роль агента смещения, облегчающего формирование волокна, в частности, препятствуя значительному трению
15 комплексных нитей о приспособление для связывания, когда комплексные нити вытягивают с большой скоростью и/или когда они являются очень тонкими. Указанный агент, однако, является дорогостоящим и может, кроме того, привести к ослаблению механических характеристик нитей.

Содержание пленкообразующего агента обычно составляет менее или равно 8 мас.%
20 композиции, предпочтительно менее или равного 5%.

Пленкообразующий агент обычно выбирают из кремнийорганических соединений и производных кремнийорганических соединений, таких как кремнийорганические масла, силосанов и полисилосанов, таких как глицидил(н)полидиметилсилоксан или альфа-,
25 омега-акрилоксиполидиметилсилоксан, кремнийорганических полиакрилатов, и смесей указанных соединений.

Композиция по изобретению может также содержать в качестве добавки, по меньшей мере, один вспомогательный агент, облегчающий связывание с армируемыми материалами, например, ингибитор коррозии, такой как галловая кислота или ее
производные в случае цементирующих материалов.

30 Композиция по изобретению может быть помещена на стеклянные комплексные нити в одну или несколько стадий, например, по способу, описанному в патенте Франции FR-A-2763328. В указанном способе вытягивают струйки расплавленного стекла, которые вытекают из отверстий, расположенных в основании одной или нескольких фильер, в виде
35 одного или нескольких рядов непрерывных комплексных нитей, затем комплексные нити группируют в одну или несколько нитей, которые собирают путем намотки на вращающиеся основы. Осаждают замасливателем путем нанесения на комплексные нити устойчивой первой композиции с вязкостью в интервале от 0,5 до 300 сП, и, по меньшей мере, одной устойчивой второй композиции с вязкостью в интервале от 0,5 до 250 сП, которую
40 добавляют отдельно от первой композиции.

Вторую композицию можно нанести на комплексные нити не ранее осаждения первой композиции или можно нанести на комплексные нити не позднее их собирания на основы. Разница в значениях вязкости между композициями составляет обычно менее 150 сП.

Композицию по изобретению обычно наносят в две стадии, при этом первая композиция
45 содержит предпочтительно эпокси-компонент(ы) и возможно одну или несколько добавок, а вторая композиция содержит amino-компонент(ы) и гидрокси-компонент(ы) и, возможно, одну или несколько добавок, в частности, катализатор или катализаторы полимеризации.

Осаждение замасливателя в две стадии является наиболее предпочтительным. Оно способствует лучшему осуществлению реакций полимеризации, и поэтому замасливатель имеет одинаковое качество на всей длине нитей, обеспечивает более высокую
50 производительность и снижает риск разрыва нитей.

Как правило, полимеризация замасливателя, нанесенного на нити, не требует дополнительной подачи теплоты. Тем не менее, можно подвергнуть нить после формирования волокна термообработке на различных стадиях способа, с целью ускорения

полимеризации. Указанная обработка может применяться к собранным в виде намоток нитям, к слоям непрерывных или резаных нитей, а также к нитям, объединенным с органическим материалом для получения композитов. В качестве иллюстрации для слоистого материала весом 20 кг приемлема обработка при температуре от 120 до 140°C в течение 8 часов. Для резаных нитей продолжительность обработки не превышает десятка минут при той же температуре.

Целостность нитей путем склеивания комплексных нитей, которые его образуют, полученная после полимеризации замасливателя, особенно важна тогда, когда содержание замасливателя на нитях является относительно низким. Усадка при нагревании нитей, покрытых замасливающей композицией по изобретению, не превышает 3 мас.%, предпочтительно 1,5 мас.%.
5

Степень конверсии amino-компонентов замасливающей композиции по изобретению близка к 100%. Из-за проблем, связанных с токсичностью amino-соединений, дополнительным преимуществом обладают композиции, остаточное содержание указанных соединений в которых близко к нулю.
10

Пропитанные нити обычно собирают в виде намоток на вращающиеся основы, такие как слои, слоистые материалы и "початки". Независимо от режима полимеризации замасливателя и угла пересечения, даже если он небольшой (менее 1,5°), нити, поступающие из намоток, легко разматывать и обрабатывать. Намотки с прямыми краями сохраняют свои размерные характеристики с течением времени и не деформируются. Нити могут быть также использованы впоследствии для получения сеток, тканей, лент, ...
15

Нити могут быть также собраны на промежуточные приемные основы. Они могут быть также сформованы при помощи приспособления, используемого также для их вытягивания к поверхности, где они собираются, которая располагается поперек направлению сформованных нитей, с целью получения ряда смешанных непрерывных или "матовых" нитей. Нити могут быть также разрезаны перед сбором при помощи приспособления, используемого для их вытягивания.
20

Стеклянные комплексные нити, составляющие указанные нити, имеют диаметр, который может изменяться в широких пределах, чаще всего от 5 до 30 мкм. Они могут состоять из любого стекла, которое наиболее часто используется в производстве нитей для армирования, такого как стекло E и стекло AR.
25

Нити, полученные по изобретению, можно предпочтительно использовать для армирования различных материалов, с целью получения отдельных композитов, имеющих повышенные механические свойства. Композиты получают сочетанием, по меньшей мере, стекланных нитей по изобретению и, по меньшей мере, одного органического и/или неорганического материала, при этом содержание стекла в конечном композите варьирует обычно от 1 до 5 мас.% (цементирующая матрица) и от 20 до 80 мас.%, и предпочтительно от 30 до 70% (органическая матрица).
30

Приведенные ниже примеры позволяют пояснить изобретение, но не ограничивают его.

В указанных примерах используют следующие методы анализа для измерения физических свойств замасливающих композиций и стекланных нитей, покрытых замасливающей композицией по настоящему изобретению:
35

- время гелеобразования, выраженное в минутах, измеряют с помощью устройства TROMBOMAT (выпускается компанией PRODEMAT S.A.), которое позволяет построить кривую вязкости замасливающей композиции в зависимости от времени. На этой кривой точка пересечения между касательной к точке перегиба и осью абсцисс соответствует времени гелеобразования;
40

- усадку при нагревании измеряют по стандарту ISO 1887; она выражена в %;

- твердость или жесткость измеряют в условиях, определенных стандартом ISO 3375 на 10 образцах. Она выражена в мм. Нить, имеющая жесткость, большую или равную 120, подходит для применения, требующего повышенной целостности нити;
45

- способность к пропитыванию смолой оценивают визуально по шкале от 0 (плохая; отсутствие смачивания) до 5 (превосходная; нить невидима в смоле);
50

- сопротивление растяжению измеряют в условиях, определенных стандартом ISO 3341. Оно выражено в г/текс.

ПРИМЕР 1

Комплексные нити диаметром 16 мкм, полученные вытягиванием струек расплавленного стекла Е, вытекающих из фильеры (800 отверстий), покрывают первой композицией А, а затем второй композицией В (в мас. %):

Композиция А	
простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO)	22
простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO)	10
простой диглицидиловый эфир бифенола F (выпускается под названием "Araldite GY 285" компанией VANTICO)	7
гамма-метакрилоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON)	12
гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON)	8
Композиция В	
изостеарат ПЭГ 300 (выпускается под названием "LDM 1018" компанией SEPPLIC)	18
1-(2-аминоэтил)пиперазин	15
2-амино-2-метил-1-пропанол	8

Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 0,615, соотношение r' , равное 4,5, и время гелеобразования, равное 51,5 минут.

Комплексные нити собирают в нити, которые наматывают для образования слоев (4 нити по 50 текс). Из нитей, извлеченных из 6 указанных слоев, формируют нить с 1200 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 1,2%.

Указанная нить обладает средней целостностью, хорошей способностью к резанию с одновременным нанесением в присутствии смолы и низким уровнем накопления статического электричества. Ее способность к пропитыванию смолой сложного полиэфира оценивают как 1,5. Нить может быть использована в качестве элемента жесткости в материалах типа "листового композитного соединения".

ПРИМЕР 2

Повторяют условия примера 1, используя следующие композиции А и В:

Композиция А	
простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO)	18
простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO)	12
простой диглицидиловый эфир бифенола F (выпускается под названием "Araldite GY 285" компанией VANTICO)	4
крезилглицидиловый эфир (выпускается под названием "Heloxy 62" компанией SHELL)	7
гамма-метакрилоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON)	10
гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON)	10
Композиция В	
1-(2-аминоэтил)пиперазин	10
2-амино-2-метил-1-пропанол	7
поли(пропиленоксид) с молекулярной массой 230 (выпускается под названием "Jeffamine D 230" компанией HUNTSMAN)	7
смесь триметил-1,6-гексан диамина, м-ксилилендиамин и 4-трет-бутилфенола (выпускается под названием "Ancamine 2089 M" компанией AIR PRODUCTS)	7
простой полиэфир бифенола А (выпускается под названием "Simulsol BPPE" компанией SEPPLIC)	4
смесь минеральных масел и поверхностно-активного вещества (выпускается под названием "Torfil LA 4" компанией LAMBERTI.)	4

Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 0,592, соотношение r' , равное 6,32, и время гелеобразования, равное 106 минут.

Из нитей (4×50 текс), извлеченных из 6 слоев, формируют нить с 1200 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 1,3%.

Указанная нить обладает теми же свойствами, что и нить по примеру 1. Кроме того, когда ее используют в пистолете для резания с одновременным нанесением полиэфирной смолы, она не приводит к образованию зацепок и склеиванию резаных нитей.

ПРИМЕР 3

Повторяют условия примера 1, используя следующие композиции А и В:

Композиция А	
простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO)	23
простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO)	11
простой диглицидиловый эфир бифенола F (выпускается под названием "Araldite GY 285" компанией VANTICO)	7

	гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON)	13
	гамма-глицидоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON)	8
	Композиция В	
	изостеарат ПЭГ 300 (выпускается под названием "LDM 1018" компанией SEPPIC)	19
	1-(2-аминоэтил)пиперазин	16
5	1,8-диазабцикло[5,4,0]ундец-7-ен	3

Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 1,04, соотношение r' , равное 12,79, и время гелеобразования, равное 90 минут.

Из нитей (4×50 текс), извлеченных из 6 слоев, формируют нить с 1200 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 1,3%.

Указанная нить обладает хорошей целостностью, может быть легко разрезана и имеет приемлемый уровень накопления статического электричества. Ее способность к пропитыванию смолой сложного полиэфира оценивают как 2,5. Кроме того, когда ее используют в пистолете для резания с одновременным нанесением смолы сложного полиэфира, она не приводит к образованию зацепок и наблюдается лишь несколько слипшихся резаных нитей.

Нить может быть использована в качестве элемента жесткости в материалах типа "листового композитного соединения".

ПРИМЕР 4

Повторяют условия примера 1, используя следующие композиции А и В:

	Композиция А	
	простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO)	22
	простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO)	9
	крезилглицидиловый эфир (выпускается под названием "Heloxy 62" компанией SHELL)	10
25	гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON)	8
	гамма-глицидоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON)	8
	Композиция В	
	изостеарат ПЭГ 300 (выпускается под названием "LDM 1018" компанией SEPPIC)	12
	1-(2-аминоэтил)пиперазин	8
	триэтанолламин	8
30	смесь триметил-1,6-гексан диамина, м-ксилилен диамина и 4-трет-бутилфенола (выпускается под названием "Ancamine 2089 M" компанией AIR PRODUCTS)	8
	1,8-диазабцикло[5,4,0]ундец-7-ен	8

Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 0,854, соотношение r' , равное 1,67, и время гелеобразования, равное 18,6 минут.

Комплексные нити собирают в нити с 292 текс, которые наматывают в слои. Из нитей, извлеченных из 2 указанных слоев, формируют нить с 665 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 0,35%. Нить имеет сопротивление растяжению, равное 43 г/текс, жесткость, равную 210 мм, и содержание летучих соединений, равное 0,06%.

Нить подвергают обработке, предназначенной для придания ей объема в следующих условиях: диаметр входного отверстия и выходного отверстия равен 0,8 и 2 мм, соответственно, давление воздуха: 6-6,5 бар, давление намотки: 1,5 бар, скорость намотки: 200 м/минут, степень наддува полуфабрикатов при вытягивании: 25%.

Получают слегка неупорядоченную пряжу со средней толщиной около 1 см, не имеющую зацепок.

ПРИМЕР 5

Повторяют условия примера 4, используя следующие композиции А и В:

	Композиция А	
	простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO)	10
	простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO)	18
	простой диглицидиловый эфир бифенола F (выпускается под названием "Araldite GY 285" компанией VANTICO)	7
50	гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON)	12
	гамма-глицидоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON)	7
	Композиция В	
	1-(2-аминоэтил)пиперазин	8
	1,5-пентандиол	15

смесь триметил-1,6-гександиамина, м-ксилилендиамина и 4-трет-бутилфенола (выпускается под названием "Ancamine 2089 M" компанией AIR PRODUCTS) 7

простой полиэфир бифенола А (выпускается под названием "Simulsol BPPE" компанией SEPPIC) 6

смесь минеральных масел и поверхностно-активного вещества (выпускается под названием "Torfil LA 4" компанией LAMBERTI) 10

5 Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 0,601, соотношение r' , равное 0,97, и время гелеобразования, равное 42 минуты.

Комплексные нити собирают в нити с 314 текс, которые наматывают в слои. Из нитей, извлеченных из 2 указанных слоев, формируют нить с 660 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 0,28%. Нить имеет сопротивление растяжению, равное 30,7 г/текс, жесткость, равную 150 мм.

Нить подвергают обработке, предназначенной для придания ей объема в следующих условиях: диаметр входного отверстия и выходного отверстия равен 0,8 и 1,8 мм, соответственно, давление воздуха: 6 бар, давление намотки: 1,5 бар, скорость намотки: 200 м/минут, степень наддува полуфабрикатов при вытягивании: 20%.

15 Получают неупорядоченную пряжу с толщиной около 1 см, не имеющую зацепок.

ПРИМЕР 6

Повторяют условия примера 4, используя следующие композиции А и В:

Композиция А

простой триглицидиловый эфир триметилпропана (выпускается под названием "Araldite DY 0396" компанией VANTICO) 19

простой диглицидиловый эфир бутандиола (выпускается под названием "Araldite DY 0397" компанией VANTICO) 12

20 простой диглицидиловый эфир бифенола F (выпускается под названием "Araldite GY 285" компанией VANTICO) 7

гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 174" компанией CROMPTON) 12

гамма-глицидоксипропилметоксисилан (выпускается под названием "Silquest A 187" компанией CROMPTON) 8

Композиция В

1-(2-аминоэтил)пиперазин 15

25 1,5-пентандиол 15

простой полиэфир бифенола А (выпускается под названием "Simulsol BPPE" компанией SEPPIC) 6

смесь минеральных масел и поверхностно-активного вещества (выпускается под названием "Torfil LA 4" компанией LAMBERTI) 6

Замасливающая композиция имеет соотношение r , равное 0,589, соотношение r' , равное 1,14, и время гелеобразования, равное 20 минутам.

30 Комплексные нити собирают в нити с 305 текс, которые наматывают в слои. Из нитей, извлеченных из 2 указанных слоев, формируют нить с 640 текс, которая дает усадку при нагревании, равную 0,30%. Нить имеет сопротивление растяжению, равное 37 г/текс, жесткость, равную 170 мм.

35 Нить подвергают обработке, предназначенной для придания ей объема в следующих условиях: диаметр входного отверстия и выходного отверстия равен 0,9 и 2 мм, соответственно, давление воздуха: 6,5 бар, давление намотки: 1,5 бар, скорость намотки: 200 м/минут, наддув полуфабрикатов при вытягивании: 26,6%.

Получают равномерную пряжу с низким удельным объемом.

40 Из приведенных ранее примеров видно, что возможно менять время гелеобразования стеклянных нитей, покрытых замасливателем по изобретению, в широком диапазоне значений. Таким образом, с той же самой системой основы, подбирая содержание аминокислотных компонентов и гидроксидных компонентов, можно, в частности, получить сравнимое время гелеобразования с катализатором (примеры 3 и 4) или без катализатора (примеры 2 и 6).

45 Время гелеобразования можно также изменять, выбирая гидроксидный компонент(ы). Таким образом, устанавливают, что использование гликоля с короткой углеводородной цепочкой позволяет уменьшить время гелеобразования приблизительно в 4,5 раза (примеры 3 и 6).

Формула изобретения

50 1. Стеклянная нить, покрытая замасливающей композицией, содержащей раствор, который содержит менее 5 мас.% растворителя, и обладающую способностью термически полимеризоваться систему основы, которая содержит по меньшей мере 60 мас.% компонентов с молекулярной массой менее 750 и по меньшей мере 60 мас.% компонентов смеси:

компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную эпокси-группу,

компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную аминогруппу, предпочтительно, первичную или вторичную аминогруппу,

5 и компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную гидроксигруппу, причем содержание гидроксикомпонента(ов) составляет от 10 до 30 мас.% от массы замасливающей композиции, а отношение числа реакционноспособных эпокси-участков к сумме числа реакционноспособных аминоучастков и числа гидроксичастков в замасливающей композиции находится в интервале от 0,2 до 2,5.

10 2. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что способная полимеризоваться система основы составляет от 75 до 100% от массы композиции.

3. Стеклообразная нить по любому из п.1 или 2, отличающаяся тем, что система основы состоит от 80 до 100 мас.% из эпокси-компонента(ов), аминокомпонента(ов) и гидроксикомпонента(ов).

15 4. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что система основы содержит по меньшей мере 70 мас.% компонента(ов) с молекулярной массой менее 750.

5. Стеклообразная нить по любому из п.1 или 4, отличающаяся тем, что отношение r' числа реакционноспособных аминоучастков к числу реакционноспособных гидроксичастков находится в интервале от 0,5 до 20.

20 6. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что содержание эпокси-компонента(ов) составляет от 15 до 85 мас.% замасливающей композиции.

7. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что содержание аминокомпонента(ов) превышает или равно 5 мас.% замасливающей композиции.

25 8. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что композиция содержит дополнительно катализатор, процентное содержание которого составляет менее 8 мас.%.

9. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что композиция содержит дополнительно связывающий агент, содержание которого составляет в интервале от 0 до 30 мас.%.

10. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что композиция содержит дополнительно агент, применяемый в текстильной промышленности, в количестве от 0 до 30 мас.%.

30 11. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что композиция содержит дополнительно пленкообразующий агент, процентное содержание которого менее или равно 8 мас.%.

12. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что композиция содержит по меньшей мере один ингибитор коррозии, такой как галловая кислота или ее производные.

35 13. Стеклообразная нить по п.1, отличающаяся тем, что система основы состоит из эпокси-компонента(ов), аминокомпонента (ов), содержащего(их) две реакционноспособные аминогруппы, и из компонента(ов), содержащего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную гидроксигруппу.

14. Стеклообразная нить по п.12, отличающаяся тем, что реакционноспособные аминогруппы являются первичными и/или вторичными.

40 15. Замасливающая композиция, в частности, для стекловидных нитей, содержащая раствор, содержащий менее 5 мас.% растворителя, и обладающую способностью термически полимеризоваться систему основы, которая содержит по меньшей мере 60 мас.% компонентов с молекулярной массой менее 750 и по меньшей мере 60 мас.% компонентов смеси:

45 компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную эпокси-группу,

компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную аминогруппу, предпочтительно, первичную или вторичную аминогруппу,

50 и компонента(ов), имеющего(их) по меньшей мере одну реакционноспособную гидроксигруппу, причем содержание гидроксикомпонента(ов) составляет от 10 до 30 мас.% от массы замасливающей композиции, а отношение числа реакционноспособных эпокси-участков к сумме числа реакционноспособных аминоучастков и числа гидроксичастков в замасливающей композиции находится в интервале от 0,2 до 2,5.

16. Композит, содержащий по меньшей мере один органический и/или неорганический материал и смазанные стеклянные нити, отличающийся тем, что все стеклянные нити или их часть состоят из смазанных стеклянных нитей по любому из пп.1-14.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50