

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 117557

Int. Cl. C 08 g 53/18 Kl. 39b⁵-53/18

Patentsøknad nr. 149.557 Inngitt 26.VII 1963

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 25.VIII 1969

Prioritet begjært fra: 30.VII-62 USA,
nr. 213.136

Owens Corning Fiberglas Corporation,
608 Madison Avenue, Toledo, Ohio, USA.

Oppfinnere: Robert Wong, 640 Euclid Avenue, Newark, Ohio, og
Philip Wilbert Sullivan, 393 Mount Vernon Road,
Newark, Ohio, USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Fremgangsmåte til belegning av glassfibre.

Foreliggende oppfinnelse angår formbeleggblandinger for fiberglass og særlig blandinger av denne type som har forbedret ikke-blokkering eller klebefrie egenskaper.

Ved fremstilling av kontinuerlig fiberglasselementer for bruk som forsterkning i syntetiske harpikser påføres fibre-nes overflater en vandig formbeleggblanding som inneholder en harpiks- holdig filmdanner umiddelbart etter deres dannelse. Under behand- lingen av fiberglasselementene tjener denne blanding som beskyttende belegg som beskytter fibre- ne mot skadelige virkninger av felles slitasje og mot fuktighet. Under den videre behandling, hvor de belagte fibre kombineres med laminerende impregnerende harpiks, må beleggblandingen ha tilstrekkelig blandbarhet med slike harpikser,

for at fibrene skal kunne fuktes av harpiksene og til at det skal oppnås tilstrekkelig glass-harpiks-adhesjon.

For å oppnå en slik blandbarhet for fibre som anvendes som forsterkning av umettede polyesterharpikser som utgjør hovedbruken av slike produkter, er det blitt foreslått å anvende mettede polyestere som filmdannende bestanddel for formebeleggblandinger. Et slikt belegg vil i høy grad forbedre både hurtigheten og graden av fuktning av fibrene med umettet polyester, da de mettede polyestere har en høy oppløselighetsgrad i og blandbarhet med slike impregneringsmidler. Følgelig ville det synes som om beleggblandinger inneholdende en mettet polyesterfilmdanner vil gi utmerkede forsterkningsmedier for bruk med umettede polyesterharpikser.

Dette er imidlertid ikke tilfelle. Denne situasjon oppstår fra de mettede polyesterens klebrige natur og den følgende hindring av en tilfredsstillende behandling av fibre som er belagt med dette. Slike behandlingsvanskeligheter oppstår generelt ved oppvikling av fiberstrengene som er belagt med mettet polyester, og er utpreget ved oppkutting av strengene for bruk som forsterkninger eller ved annen behandling som medfører kontakt mellom de klebrige strenger med kontaktpunkter slik som lederinger, valser, kutterblader og lignende.

Klebrighetsproblemet med hensyn til oppvikling kan lett forstås når det blir klart at glassfibrene dannes med hastigheter som ligger over 3000 m/minutt, idet beleggblandingen påføres mellom den fiberdannende dyse og spolen, hvorpå fibrene vikles opp. Følgen av den hurtige fiberdannelse er at tilstøtende viklinger av fiberstrengen er i kontakt med hverandre mindre enn 0,005 sekunder etter at beleggblandingen er påført fibrenes overflate. Det er klart at en slik begrenset tid ikke gir tilstrekkelig tid for tørking eller herding av beleggblandingen, og at enhver klebrighet fra beleggblandingen vil resultere i en adhesjon eller blokkering av tilstøtende eller segmenter som er i kontakt med hverandre på kraven eller spolen. Følgelig har de mettede polyesterens klebrige natur hindret deres tilfredsstillende utnyttelse som bestanddel i formebeleggblandinger.

Denne klebrighet er også av stor betydning ved den etterfølgende behandling av de fiberholdige glasstrenger, slik som i vevning, forspinning og lignende, hvor passering av kontaktpunkter, føringsringer og lignende umuliggjøres eller hindres alvorlig av en slik klebrighet.

En annen hindring oppstår også ved oppkutting av fibre når disse skal brukes til forsterkning av plast. Et spesifikt eksempel på en slik behandling fåes ved dannelsen av forsterkningsmatter eller preformer fra oppkuttete fiberglasstrenger. Ved en slik fremgangsmåte kuttet strengen opp i korte segmenter som hver omfatter et antall glassfibre, og disse segmenter avsettes på en transportør for å bindes sammen ved hjelp av et etterpå påført bindemiddel. Ved en slik fremgangsmåte vil, hvis beleggblandingen på strengen er klebrig, disse klebe sammen med matningsanordningene og med oppkuttingsapparatene, og de oppkuttete segmenter av strengen kleber sammen slik at det dannes bunter eller aggregater og hindrer dannelsen av matte av en ensartet karakter.

Dette problemet flerdobles ved oppkuttet forgarn, slik som disse anvendes i påsprøytinger. Ved en slik teknikk mates fiberglasforgarn inn i en pistol som samtidig kutter forgarnet og sprøyter det sammen med en umettet polyesterharpiks på en form eller formende overflate. Forgarnene som anvendes omfatter et antall parallelle strenger hvorav hver omfatter flere hundre glassfibre. Ideelt skilles ved kutting av forgarnet disse i disse enkelte strenger som hver inneholder flere hundre glassfibre. Hvis beleggblandingen er klebrig, har de oppkuttete strengsegmenter en tendens til å klebe sammen og hindre en ensartet fordeling av disse forsterkninger. I stedet fåes det klumper eller aggregater av mindreverdige forsterkningsegenskaper og styrkeegenskapene for de ferdige laminater er ikke ensartet.

Normalt kunne det anvendes partikkelformede fyll- eller antiblokkeringsmidler for å hindre de ugunstige resultater som oppstår fra klebrige overflater. Slike midler medfører imidlertid andre uheldige egenskaper ved at bruken av partikkelformede antiklebestoffer nedsetter beleggblandings beskyttende egenskap, øker fuktighetsopptaket og reduserer generelt laminatets kvalitet. For eksempel gjør et slikt stoff ikke bare beleggblandingen så sprø at den er uegnet til å beskytte mot innvirkning av gjensidig slitasje, men dertil kommer også at det øker slipningen når partiklene har tilstrekkelig hardhet. Videre er beleggblandingen bestemt til å overføre de normalt hydrofile fibre til hydrofob tilstand. Dette er nødvendig, da fuktighet virker til å degradere både fibre og laminatet eller harpiksfiberbindingen. Når det anvendes partikkelformet antiblokkeringsmiddel, vil dette ikke bare øke permeabiliteten for

belegget, men i mange tilfeller oppvise en adsorberende virkning.

Det er en hensikt med foreliggende oppfinnelse å skaffe en fremgangsmåte til nedsettelse av den klebrige karakter for glassfibre belagt med harpiksholdig beleggblanding.

En videre hensikt er å skaffe en klebefri beleggblanding omfattende en normalt klebrig syntetisk harpiks og en klebemodifiserende syntetisk harpiks.

En annen hensikt er å skaffe fiberglasselementer med mindre klebe-tendens.

Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved en fremgangsmåte hvor en vann-dispersjon av en polyesterharpiks tørkes på fibre, og der det karakteristiske består i at det vandige medium for de dispergerte partikler av polyesterharpiks er en vandig oppløsning av en polymer som inneholder minst en epoksygruppe.

Fra tysk patent nr. 957.884 er det kjent et reaksjonsprodukt mellom et glycidyl-akrylat og en umettet polyesterharpiks. Her foreligger imidlertid hverken polyesterharpiks eller glycidyl-akrylatet i form av en dispersjon, og de produkter som fremstilles ifølge denne fremgangsmåten, har en helt annen karakter enn glass-fiberproduktene ifølge foreliggende oppfinnelse.

Fra tysk patent nr. 1.107.934 er det kjent et reaksjonsprodukt mellom en epoksyharpiks og en polyesterharpiks, fremstilt ved å omsette en fenol med tre til fire hydroksylgrupper og en dikarbonsyre. Her skjer imidlertid ikke reaksjonen i vandig medium, og man oppnår ikke et belegg på fibermaterialet med polyester overtrukket med et meget tynt lag av epoksy-materiale.

Ifølge foreliggende oppfinnelse, foreligger polyesteret i form av små partikler dispergert i vann, og det karakteristiske er at også en polymer forbindelse inneholdende epoksy-grupper er oppløst i vann. Eftersom epoksy-forbindelsen er oppløselig i vann og polyesterer ikke er oppløselig, orienteres epoksyens molekyler på en spesiell måte, slik at man oppnår et meget tynt overtrekk av epoksymateriale som dekker polyesterer, og disse belagte partikler av polyester hardner i form av en film, på glassfibre.

Det er blitt funnet at ved hjelp av tilsetning av bare en liten mengde av slike epoksyder overføres beleggblandinger som tidligere ble bedømt som ubrukbare, på grunn av klebrighet og følgende sammenpakning og uegnet for kutting, til tilfredsstillende tilstand.

For å vise de resultater som oppnås ved hjelp av foreliggende oppfinnelse sattes en liten mengde av et vannoppløselig epoksyd til en beleggblanding som har utpreget klebekarakteristikk på grunn av nærvær av en mettet polyester. Tidligere hadde strenger og forgarn belagt med den samme blanding minus epoksydet vist seg helt utilfredsstillende for oppkutting som ved dannelsen av oppkuttete strengmatte eller påsprøytninger. Etter modifisering ifølge foreliggende oppfinnelse kunne de belagte fibre lett oppkuttet både for mattedannelse og sprøytedrift.

Den klebrige polyester angitt ovenfor er den mettede harpiks avledet fra reaksjon mellom toverdige alkoholer og toverdige syrer eller anhydrider. En slik harpiks er sterkt ønskelig på grunn av at den er fri for tverrbindinger og for dens oppløselighet i og/eller ekstrem blandbarhet med umettede polyesterharpikser som vanligvis anvendes ved impregnering av oppkuttete strengmatter eller i oppkuttete forgarn for påsprøytninger. Slike egenskaper ved beleggblandingen muliggjør både hurtig og grundig fuktning eller impregnering av glassfibrene med denne umettede polyester. Som et resultat har de dannede laminater bedre styrke, forbedret utseende på grunn av nedsettelse av innvendig flateavvikelse og et mere gunstig glassharpiksforsterkningsforhold på grunn av impregneringens fullstendighet. Som tidligere angitt, er imidlertid de beskrevne mettede polyesterharpikser, væsker, og har en utpreget grad klebrighet når de anvendes i beleggblandinger, hvilket gjør det vanskelig å håndtere eller vikle av de med polyesterharpiks behandlede fibre i det tidsrom da de befinner seg i pakket form og gjør dem også uegnet for oppkutting og/eller for sluttanvendelse som et oppkuttet produkt. For å fjerne den sistnevnte vanskelighet, er tilsetningen ifølge foreliggende oppfinnelse mer enn tilfredsstillende.

De mettede polyestere som det refereres til er reaksjonsproduktene mellom flerverdige alkoholer, slik som alkylenglykoler, f.eks. propylen, etylen, butylen, oktylen, glykoler og lignende, polyalkylenglykoler slik som dietylen, dipropylen, trietylen og polyetylenglykoler og lignende, og flerverdige syrer, slik som ravsyre, ftalsyre, oksalsyre, malonsyre, glutarsyre, adipinsyre, sebacinsyre og lignende. Slike harpikser fremstilles fortrinnsvis ved oppvarming av reaksjonsdeltagerne i en lukket beholder ved temperaturer i området 150 - 200°C inntil det er oppnådd et syretall på omtrent fra 20 - 40. Reaksjonen lettes ved å boble en inert gass slik som nitrogen gjennom

reaksjonsmediet. Som et alternativ kan den inerte gass erstattes med et oppløsningsmiddelsystem eller reaksjonsmedium slik som toluen.

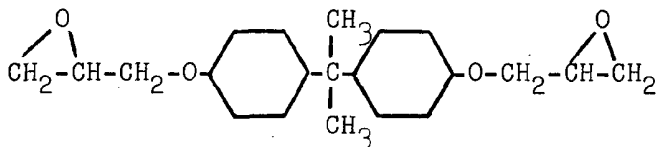
En foretrukket mettet polyester omfatter reaksjonsproduktet mellom propylenglykol, ravsyreanhydrid og ftalsyreanhydrid, fremstilt ved å anbringe 12,5 vektsdeler propylenglykol, 7,5 deler ravsyreanhydrid, 11,0 deler ftalsyreanhydrid og 0,02 deler trifenylfosfit i en lukket beholder av rustfritt stål, og reaksjonsblandingen holdes ved 165°C i omkring 8 timer og deretter ved 200°C inntil det er oppnådd et syretall på omtrent 30. Reaksjonens annen fase tar normalt omkring 6 timer. Ved oppnåelse av det angitte syretall stoppes reaksjonen ved fortykning av produktet ved tilsetning av et egnet oppløsningsmiddel, slik som aceton, for å skaffe en konsentrert oppløsning egnet for dannelselse av en vandig dispersjon.

Som epoksydbestanddel er ethvert vannoppløselig epoksyd som har en eller flere oksiranringer egnet.

Et foretrukket epoksyd kan fremstilles som følger:

Eksempel 1

371 vektsdeler diacetonalkohol tilsattes 105 deler dietanolamin og 371 deler av et epoksyd med formelen:



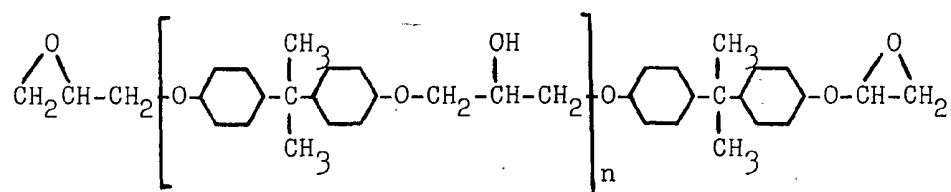
Blandingen ble omrørt og holdt ved 100°C i et tidsrom av 1 time. Det dannede produkt omfattet en lys gul væske som ga en klar slitasje og fuktighetsmotstandsdyktig film etter å være støpt på en glassplate.

Reaksjonsproduktet er oppløselig i diacetonalkohol, men hvis ønskes, kan det utskilles ved destillasjon eller ekstraksjon. Når en slik separering er ønskelig kan produktet fremstilles i et medium hvori det er uoppløselig, f.eks. toluen og vann kan tilsettes etter reaksjonen, og produktet kan deretter fjernes ved faseseparering.

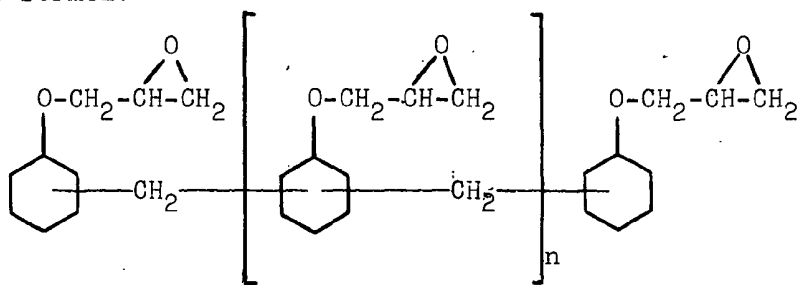
For å oppløseliggjøre reaksjonsproduktet tilsettes en organisk eller uorganisk syre inntil det er oppnådd en pH-verdi som ligger svakt over på den sure side. Mens eddiksyre er foretrukket for dette formål, er melkesyre, fosforsyre, saltsyre og svovelsyre egnet.

Ved fremstilling av det foreskrevne vannoppløselige epoksydharpiks er epoksydreaksjonsmidlet en hvilken som helst epoksyd-

eter som har minst 2 oksirangrupper. Det er nødvendig med minst to slike grupper, da minst en gruppe må bibeholdes for å bevare epoksyd-karakteristikken for forbindelsen, mens den annen avspaltes ved reaksjonen med det aktive hydrogen i aminreaksjonsdeltageren. Ifølge dette anvendes epoksydet og aminet i ekvimolart forhold. Det er blitt funnet at epoksyder som har 2 - 5 oksirangrupper kan gjøres oppløselige ved reaksjon av bare en av disse grupper med et amin. Mens glycidyletrene av fenol har den generelle formel:



og foretrekkes som epoksyd, er novalacepoksydene som har den generelle formel:



også tilfredsstillende oppløseliggjort ved hjelp av den foreskrevne fremgangsmåte.

Aminet er et primært eller sekundært monoamin som har minst en nitrogenvalens mettet med hydrogen og minst en nitrogenvalens mettet med en alifatisk hydroksygruppe. Mens det foretrekkes dialkanolamin slik som dietanolamin, diisopropanolamin, di-n-propanolaminer og lignende, som aminreaksjonsdeltager, er også alkanolaminene, f.eks. etanolamin, butanolamin, metylaminoetanol etc., aminetere slik som 2-aminoetyl-2-hydroksyetyleter, polyoksyetylenaminer, (endestående hydroksy) etc., og andre hydroksyaminer, slik som 1,2,3,4,5,6-heksahydroksyamin-tris-(hydroksymetyl)-aminometan og lignende egnet.

Ved sammensetning av en beleggblanding for bruk på glassfibre som skal anvendes ved forsterkning av umettet polyester, er det meget ønskelig å tilsette mellom 0,1 til 2 vekt-% av et organosilankoblingsmiddel til beleggblandingen. Slike koblingsmidler antas å reagere med hydroksyl eller silanolgruppene på glassoverflaten og

med umettede grupper eller dobbeltbindinger tilstede i impregneringsharpiksen for å oppnå en kjemisk binding mellom glassoverflaten og den impregnerende harpiks. Disse organosilaner omfatter stoffer som har en eller flere hydrolyserbare grupper festet til silisium og en eller flere umettede eller acyloksygrupper også festet til silisium eller hydrolyseproduktet av slike forbindelser. Slike organosilaner kan illustreres ved formelen $R_n Si X_{4-n}$ hvori R er en umettet eller acyloksygruppe, slik som en alkenylgruppe, f.eks. vinyl, allyl, butenyl, etc., en acyloksygruppe slik som metakryloksy, metakryloksypropyl etc., X er en hydrolyserbar eller hydroksylreaktiv gruppe, slik som halogen, alkoksy, etc., og n er et helt tall med en verdi fra 1 - 3. Koblingsteorien forutsier at de hydrolyserbare grupper X eller deres hydrolyse-produkter, dvs. hydroksylgrupper reagerer med hydroksyl eller silanolgrupper som er tilgjengelige på glassoverflaten, mens de umettede eller acyloksygrupper (R) reagerer med den impregnerende harpiks. F.eks. kan den umettede gruppe delta i en addisjonspolymerisasjon med umettede grupper i den impregnerende harpiks eller acyloksygrupper kan reagere eller kondensere med karboksyl eller hydroksylgrupper som er tilstede i den impregnerende harpiks. Som et alternativ kan organosilanene bare orientere seg med glassoverflaten med de organiske grupper (R) ytterst, for å skaffe en mellomliggende plate som er blandbar med den impregnerende harpiks. I ethvert tilfelle skaffer bruken av slike blandinger laminater som har økede styrkeegenskaper, og de skaffer en videre forbedring ved overføring av de hydrofile fiberoverflater til hydrofob tilstand.

Dertil kommer at hvis det er ønskelig med øket smørbarhet, kan smøremidler settes til beleggblandingen i mengder opptil 2 vekt-% av beleggblandingen. Slike tilsetninger er imidlertid ikke vesentlige. Mens kondensater av fettsyrer slik som stearinsyre, pelargon-syre med aminer slik som tetraetylenpentamin er foretrukne smøremidler, kan også vegetabiliske og animalske oljer anvendes.

Eksempel 2.

En beleggblanding som gir meget tilfredsstillende forsterkningsegenskaper i laminater omfatter en vandig dispersjon av følgende bestanddeler uttrykt i vektprosent:

mettet polyesterharpiks (propylenglykol,
ravsyreanhydrid, ftalsyre-anhydrid reaksjonsprodukt som beskrevet tidligere)

4,4 %

gamma-metakryloksypropyl-trimetoksysilan	0,4 %
tetraetylenpentamin-stearinsyrekondensat	0,14 %
vann	resten.

Til tross for de overlegne laminategenskaper som oppnås med glassfibre belagt med ovenstående blanding, har imidlertid slike produkter en klebrighet som er så stor at den gjør det vanskelig å fjerne den fra en sylindrisk viklet pakning og umulig å kutte opp i mattedannende eller påsprøytningsanvendelser.

Eksempel 3

Blandingen ifølge eksempel 2 ble tilsatt 1,2 deler av den tidligere beskrevne oppløseliggjorte epoksyd ifølge eksempel 1.

Den dannede beleggblanding ble påført glassfibre ved dannelsen ved hjelp av et apparat som beskrevet i U.S. patent nr. 2.873.718. Strengene som ble dannet hadde ikke klebrighet og kunne lett kuttes opp i en mattedannende prosess. Et antall slike strenger ble slått sammen for å danne et forgarn som deretter ble anvendt i en sprøytepistol med samtidig oppkutting av forgarnet, og de oppkuttete segmenter ble slynget ut sammen med en umettet polyesterimpregnerende harpiks. De enkelte strengsegmenter kunne lett dispergeres i motsetning til klumping eller aggregering, og forgarnet kunne lett kuttes opp.

Eksempel 4

En beleggblanding i likhet med blandingen ifølge eksempel 2, ble fremstilt med like store mengder av en mettet polyester fremstilt fra glutarsyre og like deler etylen- og dietylenglykol i stedet for polyesteren ifølge eksempel 2.

Dertil ble en like stor mengde vinyl-tris- β -(metoksyetoksy)-silan tilsatt i stedet for metakryloksypropyl-tri-metoksy-silanet.

Igjen ble det oppnådd et tilfredsstillende produkt som lett kunne behandles og kuttes opp.

Ved sammensettning av ovenstående blandinger kan organosilanet blandes med vann med omrøring i et tidsrom på ikke mer enn 1/2 time. En dispersjon av den mettede polyester kan deretter settes til blandingen og omrøres. Hvis det anvendes et smøremiddel, kan det tilsettes før eller etter tilsetningen av polyesteren. Det vannoppløselige epoksyd kan blandes med polyesteren før dens tilsetning til hovedblandingen eller kan tilsettes separat før eller etter tilsetning av polyesteren.

Etter påføring av beleggblandingen på glassfibrene kan den viklede pakning underkastes ovnsoppvarmning til temperaturer fra 90 til 150°C i flere timer, for å lette tørkningen av beleggblandingen.

Ved fremstilling av laminater fra de belagte produkter ifølge foreliggende oppfinnelse, kan det anvendes vanlige fremgangsmåter og materialer. F.eks. kan det anvendes vanlige umettede polyester-styrensystemer som impregneringsmiddel og herdes ved hjelp av varme og/eller katalysatorer slik som benzoylperoksyd.

Det er klart at nye og forbedrede beleggblandinger og belagte fiberglassprodukter skaffes ved hjelp av foreliggende oppfinnelse.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til belegning av glassfibre, hvor en vanddispersjon av en polyesterharpiks tørkes på fibrene, k a r a k t e r i s e r t ved at det vandige medium for de dispergerte partikler av polyesterharpiks er en vandig oppløsning av en polymer som inneholder minst en epoksy-gruppe.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man som epoksy-forbindelse anvender en glycidyl-eter av en flerverdig fenol.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man som epoksyforbindelse anvender en glycidyl-eter av et kondensasjonsprodukt av en fenol og et aldehyd.

Anførte publikasjoner:

Tysk patent nr. 957.884, 1.107.934