



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 30 498 T2 2004.07.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 761 619 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 30 498.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 401 742.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.08.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.03.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C03C 25/10**
C07F 7/18

(30) Unionspriorität:

9510316 01.09.1995 FR

(73) Patentinhaber:

Saint-Gobain Vetrotex France, Chambéry, FR

(74) Vertreter:

Grosse, Bockhorni, Schumacher, 81476 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Augier, Eric, 73000 Barberaz, FR; Arpin, Michel,
73290 La Motte Servolex, FR; Muller, Didier, 73490
La Ravoire, FR**

(54) Bezeichnung: **Verstärkungsglasfasern und in korrosiver Umgebung beständige Verbundwerkstoffe**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Fäden (oder „Fasern“) aus Glas, die zur Verstärkung organischer und/oder anorganischer Werkstoffe bestimmt sind, wobei die genannten Fasern und/oder die genannten Werkstoffe geeignet sind, in korrosivem Milieu (Feuchtigkeit, salziges Milieu (NaCl), saures oder basisches Milieu) angewandt zu werden. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls das Gemisch, das zur Beschichtung der Fasern verwendet wird und die verstärkten Werkstoffe (oder „Verbundwerkstoffe“), die aus den Fasern hergestellt werden.

[0002] Es ist seit langem bekannt, Glasfasern zu verwenden, um organische und/oder anorganische Werkstoffe zu verstärken. Die am häufigsten verwendeten Fasern sind E-Glasfasern, die eine Zusammensetzung haben, die vom eutektischen Gemisch des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ bei 1170°C abgeleitet ist. Diese Fasern werden üblicherweise bei ihrer Herstellung mit einem Schlichtengemisch beschichtet, das insbesondere dazu dient, die Fasern vor abrasivem Beeinträchtigung zu schützen und die Haftung zwischen dem Glas und dem Werkstoff zu verbessern, den diese Fasern verstärken sollen (da eine gute Haftung insbesondere zur Schaffung von Verbundwerkstoffen beiträgt, die gute mechanische Eigenschaften aufweist). Die auf diese Weise beschichteten E-Glasfasern sind besonders dafür geeignet, in Verbindung mit thermoplastischen oder warmaushärtenden, organischen Werkstoffen verwendet zu werden, um Verbundwerkstoffe zu schaffen, die gute mechanische Eigenschaften haben. In bestimmten korrosiven Milieus jedoch (beispielsweise, wenn die Fasern direkt – d. h. ohne Schutz durch einen organischen Stoff – in Verbindung mit einem basischen Stoff, wie Zement verwendet werden, oder wenn die aus diesen Fasern hergestellten Verbundwerkstoffe in bestimmten korrosiven Milieus starken mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, insbesondere im Zement oder in Installationen, die permanent mit Wasser, Salz oder Säure etc. in Berührung stehen,) werden diese Fasern angegriffen, ihre mechanischen Eigenschaften verschlechtert, was im Laufe der Zeit zu einer Verringerung ihrer Verstärkungswirkung führt.

[0003] Es wurde auf verschiedene Weise versucht, dieses Problem zu lösen. Insbesondere ist bekannt, die Zusammensetzung des Glases zu ändern, aus dem die Fasern bestehen, um die chemische Widerstandsfähigkeit dieser Fasern gegenüber einem stark basischen Milieu zu verbessern. Die Zusammensetzung dieser sogenannten alkalibeständigen Gläser umfasst im Allgemeinen einen großen Anteil an Zirkoniumoxid und ist beispielsweise vom Typ $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Eine übliche Zusammensetzung dieser Gläser wird insbesondere im Patent GB 1 290 528 angegeben.

[0004] Wenn diese Gläser auch in basischem Milieu weniger angegriffen werden, als E-Glas, so ist ihr Beeinträchtigung doch nur verlangsamt und die Abnahme ihrer mechanischen Eigenschaften kann unter bestimmten Bedingungen bedeutend sein. Außerdem bleibt die Verwendung derartiger Fasern zur Zeit auf die direkte Verstärkung von Zement beschränkt, da diese Fasern, sogar bei Beschichtung mit üblichen Schlichten, wie denen, die zur Verbesserung der Haftung der E-Glasfasern an organischen Werkstoffen verwendet werden, schwächer an den organischen Werkstoffen haften, als die E-Glasfasern und daher für die Verstärkung dieser letzteren Stoffe weniger geeignet sind. Derartige Fasern, sogar bei Beschichtung mit herkömmlichen Schlichten wie denen, die zur Beschichtung der E-Glasfasern verwendet werden, um sie zum Weben geeignet zu machen, können außerdem schwer webbar sein.

[0005] Ebenfalls ist bekannt, Glasfasern, die zur Verstärkung von Zement bestimmt sind, mit einer Ausrüstung zu beschichten, deren Zusammensetzung zum Ziel hat, die Oberfläche der Fasern vor dem Einfluss des Zements zu schützen. Auch hierfür sind zahlreiche Zusammensetzungen vorgeschlagen worden, wie die Beschichtung der Fasern mit einem Furanharz, die Mehrheit davon verleiht jedoch nur einen stark befristeten Schutz.

[0006] Andere Lösungen (wie etwa der Zusatz von Mitteln, die die Basizität des Milieus verringern, in dem sich die Fasern befinden) betreffen nur bestimmte Anwendungen und haben daher nur begrenzte Bedeutung. Ebenfalls ist bekannt, andere Verstärkungen zu verwenden (Karbonfasern etc.), um Verbundwerkstoffe zu schaffen, die gegen korrosives Milieu beständig sind, die Kosten derartiger Verstärkungen sind jedoch hoch im Vergleich mit denen für Glasfasern, und ihre Anwendung bleibt begrenzt.

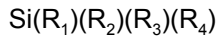
[0007] Aus der Schrift JP 52 014 649-A- sind mit einem Aminosilan behandelte Glasfasern zur Fertigung von Folien oder Flaschen aus (Meth)acrylnitrilpolymer zur Erhöhung der Stoßfestigkeit dieser Artikel bekannt.

[0008] Außerdem ist aus der Schrift FR 2 320 914-A- bekannt, Flaschen aus Glas mit einer Beschichtung zu überziehen, die aus zwei Schichten besteht: einer ersten Grundierungsschicht, die ein Silan, ein Epoxidharz und einen Härter enthält und einer zweiten Schicht eines Kopolymers, um die Wiederverwendung dieser Flaschen nach Sterilisation mit einer heißen Lösung eines Ätzmittels zu ermöglichen.

[0009] Die vorliegende Erfindung schafft den oben erwähnten Nachteilen Abhilfe. Sie schlägt Glasfasern vor, deren Verstärkungswirkung in mindestens einem der folgenden korrosiven Milieus größer ist und/oder über längere Zeit aufrechterhalten bleibt: feuchtes Milieu, salziges Milieu (NaCl), saures Milieu, basisches Milieu. Sie schlägt insbesondere Glasfasern vor, die vorteilhafterweise in Verbindung mit organischen Werkstoffen und/oder anorganischen Werkstoffen verwendbar sind, um Verbundwerkstoffe zu schaffen, die eine oder meh-

rere verbesserte mechanische Eigenschaften vor und nach Alterung, mindestens für eine bestimmte Dauer, in mindestens einem der folgenden korrosiven Milieus aufweist: feuchtes Milieu, salziges Milieu (NaCl), saures Milieu, basisches Milieu, und/oder Glasfasern, deren Beeinträchtigung in mindestens einem der vorangehenden korrosiven Milieus stärker verlangsamt ist (langsamere Abnahme der mechanischen Eigenschaften der aus den Fasern gefertigten Verbundwerkstoffe).

[0010] Die erfindungsgemäßen Glasfasern sind mit einem Schlichtengemisch beschichtet, das mindestens ein Silan der folgenden Formel enthält:



in der

- R_1 , R_2 Alkoxy-Gruppen sind,
- R_3 eine Alkoxy-Gruppe oder ein Radikal, ausschließlich bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff,
- R_4 ein Radikal, ausschließlich bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff, das mindestens einen ungesättigten Ring enthält, der durch mindestens eine ungesättigte Kette substituiert ist, die mit dem Ring in Konjugation steht,

wobei der Anteil an der vorangehenden Formel entsprechendem/den Silan(en) zwischen 0,5 und 20 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Schlichtengemisches beträgt.

[0011] Mit „Gemisch, ... enthaltend“ ist gemeint: „Gemisch, dessen einer der ursprünglichen Bestandteile ... ist“, unabhängig von der Entwicklung dieses Bestandteils innerhalb des Gemisches. Ebenso wird mit „mit ... beschichtete Glasfasern“ gemeint: „Glasfasern, die mit ... beschichtet wurden“, unabhängig davon, was nach den üblichen Manipulationen, denen die Glasfasern ausgesetzt sind, aus der Beschichtung wird, insbesondere nach den Trocknungs- und/oder Polymerisationsvorgängen.

[0012] Die erfindungsgemäßen Glasfasern werden nach an sich bekannten Verfahren gefertigt. Im Allgemeinen erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Glasfasern in folgender Weise: Dünne Strahlen geschmolzenen Glases werden mechanisch in Form einer oder mehrerer Scharen endloser Filamente aus den Öffnungen einer oder mehrerer Spinn Düsen gezogen und dann werden die Filamente mit dem erfindungsgemäßen Schlichtengemisch beschichtet, bevor sie zu einem oder mehreren Fäden zusammengefasst werden. Diese Fäden können danach auf rotierende Träger aufgewickelt werden, bevor sie anderen Vorgängen unterworfen werden (Abnahme für einen Schnitt im Indirektverfahren, Weben etc.), auf Transportbänder in Bewegung verteilt werden oder auch nach der Formung durch das Organ, das dazu dient, sie zu ziehen, geschnitten werden (Schnitt im Direktverfahren unter der Spinn Düse). Die Aufmachung der Fasern variiert also in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung. Die erfindungsgemäßen Glasfasern können insbesondere in Form von Spulen endloser Fäden (Roving, Spinnkuchen, Superkops etc.) vorliegen, in Form von geschnittenen Fäden, Matten (untereinander gemischte Scharen endloser Fäden), Flechten, Bändern, Gittern etc., wobei diese Fäden im Allgemeinen aus Filamenten mit einem Durchmesser zwischen 5 und 24 μm bestehen.

[0013] Die erfindungsgemäßen Glasfasern können aus jeder Art Glas hergestellt werden, das üblicherweise für die Herstellung von Verstärkungsglasfasern verwendet wird. Die erfindungsgemäßen Fasern können insbesondere E-Glasfasern sein, Glasfasern vom „R“ genannten Typ (mechanisch widerstandsfähig) oder „S“ auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und gegebenenfalls von Kalk, alkalibeständigen Glasfasern etc. Insbesondere in dem Fall, wo die erfindungsgemäßen Glasfasern E-Glasfasern sind, werden sie vorzugsweise aus einem Glas hergestellt, das hauptsächlich die folgenden Bestandteile in diesen, in Gewichtsprozenten ausgedrückten Anteilen enthält: 52–58% SiO_2 ; 12–16% Al_2O_3 ; 16–25% CaO ; 4–13% B_2O_3 ; 0–6% MgO ; 0–2% Alkalimetalloxide (hauptsächlich Na_2O und/oder K_2O); dieses Glas kann auch andere Bestandteile enthalten, wie etwa Fluor, TiO_2 , CuO , BaO , ZnO , ZrO_2 , LiO_2 , SO_3 etc., in Anteilen, die für jeden dieser Bestandteile 1% nicht übersteigen. Andere Gläser, die ebenfalls geeignet sind, zur Herstellung von Verstärkungsfasern verwendet zu werden, aber weniger häufig für diese Anwendung verwendet werden, können ebenfalls genannt werden, insbesondere chemisch widerstandsfähige Gläser im Wesentlichen der folgenden Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 57–59% SiO_2 ; 11–13% Al_2O_3 ; 20 bis 22% CaO ; 2–5% MgO ; 0–0,5% B_2O_3 ; 2–3% TiO_2 ; 0–3% ZnO ; 0,9–1% Na_2O und/oder K_2O ; oder gegen saures Milieu widerstandsfähige Gläser im Wesentlichen der folgenden Zusammensetzung in Gewichtsprozenten: 60–66% SiO_2 ; 2–6% Al_2O_3 ; 14–15% CaO ; 1–3% MgO ; 2–7% B_2O_3 ; 7–10% Na_2O und/oder K_2O ; 0–0,4% Fe_2O_3 .

[0014] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Glasfasern sogenannte „alkalibeständige“ Glasfasern, ein Glas, das im Allgemeinen Zirkoniumoxid ZrO_2 enthält. Diese Fasern können unter allen existierenden „alkalibeständigen“ Glasfasern ausgewählt werden (wie etwa die in den Patenten GB 1 290 528, US 4 345 037, US 4 036 654, US 4 014 705, US 3 859 106 etc.) und enthalten vorzugsweise mindestens 5% in Molen ZrO_2 . In einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Glas, aus dem die Fasern bestehen, SiO_2 , ZrO_2 und mindes-

tens ein Alkalioxid, vorzugsweise Na_2O , als Hauptbestandteile.

[0015] Eine zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glasfasern besonders geeignete Glaszusammensetzung ist die im Patent GB 1 290 528 beschriebene Zusammensetzung, die hauptsächlich aus den folgenden Bestandteilen in diesen Anteilen, ausgedrückt in Molprozenten, besteht: 62–75% SiO_2 ; 7–11% ZrO_2 ; 13–21% R_2O ; 1–10% $\text{R}'\text{O}$; 0–4% Al_2O_3 ; 0–6% B_2O_3 ; 0–5% Fe_2O_3 ; 0–2% CaF_2 ; 0–4% TiO_2 ; wobei R_2O für ein oder mehrere Alkalioxide steht, vorzugsweise Na_2O und gegebenenfalls (bis zu 2%) Li_2O , und $\text{R}'\text{O}$ ein oder mehrere, unter den Erdalkalioxiden, ZnO und MnO ausgewählte Bestandteile. Die erfindungsgemäßen alkalibeständigen Glasfasern entsprechen in besonders vorteilhafter Weise den Zielen der Erfindung, wie weiter unter ausgeführt werden wird.

[0016] Das Schlichtengemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Fasern beschichtet werden, kann ein wässriges Gemisch sein, ein wasserfreies oder kann beispielsweise weniger als 5 Gewichtsprozent an Bestandteilen enthalten, die lediglich die Rolle eines Lösungsmittels spielen. In den meisten Fällen ist das erfindungsgemäße Gemisch ein wässriges Gemisch, das zwischen 70 und 98 Gewichtsprozent Wasser enthält und in Form einer wässrigen Dispersion (Emulsion, Suspension, Gemisch aus Emulsionen) und/oder Suspension(en)) oder einer Lösung vorliegt.

[0017] Wie in der Definition der Erfindung angegeben, enthält das Gemisch mindestens ein besonderes Silan, das aus einer begrenzten Menge von Silanen ausgewählt wurde, die der oben angegebenen Definition entsprechen. Die Anwendung von Glasfasern, die mit einem Schlichtengemisch beschichtet wurden, das ein oder mehrere dieser erfindungsgemäßen Silane enthalten, zur Verstärkung organischer und/oder anorganischer Werkstoffe erlaubt die Herstellung von Verbundwerkstoffen, die eine oder mehrere verbesserte mechanische Eigenschaften vor und mindestens eine gewisse Zeit nach Alterung in mindestens einem der folgenden korrosiven Milieus aufweisen: feuchtes, salziges (NaCl), saures, basisches Milieu, und/oder erlaubt die Herstellung von Verbundwerkstoffen, deren mechanische Eigenschaften besser in der Zeit erhalten bleiben (langsamere Abnahme der mechanischen Eigenschaften), wobei die beobachtete Verbesserung von der Art der beschichteten Glasfasern abhängt, vom verstärkten Werkstoff und vom betrachteten korrosiven Milieu.

[0018] Mit „verbesserten mechanischen Eigenschaften“ sind im vorliegenden Text immer mechanische Eigenschaften gemeint, die im Vergleich zu denen besser sind, die mit denselben Fasern ohne Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Schlichte erreicht werden und insbesondere mit denselben, mit einer üblichen Schlichte beschichteten Fasern, die als Silan ein anderes Silan enthält, als das erfindungsgemäß definierte.

[0019] In besonders günstiger Weise wird in dem Fall, wo die erfindungsgemäßen Glasfasern alkalibeständige Glasfasern sind, die Verbindung dieser Fasern mit organischen Stoffen, insbesondere Duroplasten, offenbar stark bevorzugt, da die Verbundwerkstoffe, die aus diesen Fasern und einem organischen Stoff hergestellt werden, bessere mechanische Eigenschaften vor und nach Alterung über mindestens eine gewisse Zeit in korrosivem Milieu, unabhängig von der Art dieses Milieus, als die Verbundwerkstoffe aufweisen, die aus demselben organischen Werkstoff und üblichen alkalibeständigen Glasfasern hergestellt wurden, die nicht mit der erfindungsgemäßen Schlichte beschichtet wurden und insbesondere aus alkalibeständigen Glasfasern, die mit Schlichten beschichtet wurden, die als Silan ein anderes Silan enthält, als das erfindungsgemäße. Die mit der erfindungsgemäßen Schlichte beschichteten alkalibeständigen Glasfasern können so vorteilhafterweise nicht nur zur direkten Verstärkung korrosiver, anorganischer Werkstoffe verwendet werden, wie etwa basischer Stoffe, wie Zement, sondern auch und in noch überraschenderer und vorteilhafterer Weise für die Verstärkung organischer Werkstoffe, die dazu bestimmt sind oder nicht, erheblichen Belastungen in korrosivem Milieu unterworfen zu werden (beispielsweise in Zement).

[0020] Ebenfalls ist zu bemerken, dass die mit der erfindungsgemäßen Schlichte beschichteten alkalibeständigen Glasfasern zum Weben geeignet sind, was ihre Verwendung in Anwendungen, wie etwa der Herstellung von Fassadenrosten ermöglicht, während diese Matten bis jetzt aus mit einem Schutzstoff beschichteten E-Glasfasern (im Allgemeinen in Form einer konzentrierten Emulsion mehrerer filmbildender Polymere des Typs Butadien, Polyvinylchlorid, Acryl etc.) hergestellt werden. Die Verwendung alkalibeständiger Glasfasern für eine derartige Anwendung, die von vornherein besser, als E-Glasfasern dafür geeignet sind, direkt basische Werkstoffe, wie Zement, zu verstärken und daher in dieser Art Anwendung nicht durch einen organischen Stoff geschützt werden müssen, erlaubt so, die Verwendung des zusätzlichen Schutzstoffes zu vermeiden.

[0021] Die aus insbesondere einem organischen Werkstoff und anderen, mit der erfindungsgemäßen Schlichte beschichteten Glasfasern, – wie etwa erfindungsgemäßen R- oder E-Glasfasern – hergestellten Verbundwerkstoffe weisen ebenfalls verbesserte mechanische Eigenschaften vor und nach Alterung über mindestens eine gewisse Zeit in mindestens bestimmten korrosivem Milieus auf, wobei jedoch die Verbesserung in vielen Fällen geringer ist, als die Verbesserung, die bei erfindungsgemäßen alkalibeständigen Glasfasern beobachtet wurde. Insbesondere führt die Verwendung erfindungsgemäßer E-Glasfasern zur Herstellung von Verbundwerkstoffen nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Verbundwerkstoffe, wenn diese Verbundwerkstoffe starken Belastungen in saurem Milieu ausgesetzt werden. In gleicher Weise führt die Verwendung erfindungsgemäßer E-Glasfasern in basischem Milieu nicht zu einer erheblichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Verbundwerkstoffe. Im Übrigen ist in feuchtem

und/oder salzigem Milieu (NaCl) die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe nach Alterung im Fall der erfindungsgemäßen R-Glasfasern über einen viel weniger langen Zeitraum zu beobachten, als im Fall der erfindungsgemäßen alkalibeständigen Glasfasern. Die erfindungsgemäßen R- oder E-Glasfasern erlauben jedoch die Schaffung von Verbundwerkstoffen, deren mechanische Eigenschaften trotz Allem aufgrund der von vornherein guten Haftung zwischen R- und E-Glasfasern und organischen Werkstoffen besonders gut sind.

[0022] Vorzugsweise entspricht die Gruppe R_4 des in der Definition der Erfindung genannten Silans der folgenden Formel:



in der

– ϕ ein ungesättigter Ring ist, wobei dieser Ring vorzugsweise ein Benzolring ist, und wobei dieser Ring vorzugsweise ein Para-Isomer ist,

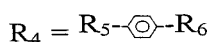
– R_6 eine ungesättigte Kette ist, die mit dem Ring in Konjugation steht.

Vorzugsweise ist $R_6 = -(CH=CH)_mH$, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, insbesondere aus Gründen des sterischen Platzbedarfs; in besonders bevorzugter Weise ist m = 1 oder eventuell 2,

– R_5 eine aliphatische Kette, die Alkyl- und eventuell Aminogruppen enthält (diese Aminogruppe(n) kann/können zu bestimmten Kopplungen mit den anderen Bestandteilen der Schlichte und/oder mit den verstärkten Werkstoffen beitragen), wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette, insbesondere aus Gründen des sterischen Platzbedarfs, zwischen 4 und 20 beträgt. Diese Kette kann eventuell verzweigt sein und ungesättigt, insbesondere in ihren Seitenketten. Vorzugsweise enthält diese aliphatische Kette eine oder mehrere Alkylgruppe(n) und Aminogruppe(n). Vorteilhafterweise jedoch enthält sie mindestens 4 Kohlenstoffatome und besteht überwiegend aus Alkylgruppen (beispielsweise und vorteilhafterweise umfasst diese Kette mindestens dreimal mehr Alkylgruppen, als Aminogruppen); sie besteht vorzugsweise aus einer Folge von Gruppen, die der folgenden Formel entsprechen: $-(CH_2)_nNH-$, wobei n eine je nach Gruppe veränderliche ganze Zahl und vorzugsweise kleiner als 4 ist, und endet an jedem ihrer Enden in einer Alkylgruppe. Beispielsweise ist $R_5 = -(CH_2)_n-NH-(CH_2)_{n'}-NH-(CH_2)_{n''}$, wobei n, n' und n'' ≤ 4 .

[0023] Die Gruppe R_3 des in der Definition der Erfindung erwähnten Silans kann eine Gruppe vom Typ R_4 oder R_5 oder eine Alkoxy-Gruppe sein und ist vorzugsweise eine Alkoxy-Gruppe. Die Alkoxy-Gruppen des erfindungsgemäßen Silans werden vorzugsweise aus den Ethoxy- und den Methoxy-Gruppen ausgewählt.

[0024] In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäß verwendete Schlichtengemisch mindestens ein Silan, wie es oben definiert wurde, in dem



mit $R_5 = -(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-CH_2-$ und $R_6 = -CH=CH_2$, d. h. ein 1-Vinyl-4-benzyl-methylamino-ethylamino-propyl-trimethoxy-silan.

[0025] Der Anteil des/der der Definition der Erfindung entsprechenden Silans/e am erfindungsgemäßen Schlichtengemisch liegt im Allgemeinen zwischen 0,5 und 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent und in besonders bevorzugter Weise zwischen 4–5 und 13 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches, da sich die an den Verbundwerkstoffen beobachtete Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Allgemeinen bei diesem Anteil vergrößert (außer im Fall der E-Glasfasern, die in saurem Milieu verwendet werden, wie unten erläutert wird). Unterhalb 0,5 Gewichtsprozent an erfindungsgemäßem/n Silan(en) ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften relativ unbedeutend, unterhalb 2 Gewichtsprozent ist diese Verbesserung wenig bedeutend und oberhalb 15 Gewichtsprozent an erfindungsgemäßem/n Silan(en) wird der Preis der Schlichte sehr hoch, ohne weitere Verbesserung der Eigenschaften und sogar in bestimmten Fällen oberhalb 20% mit einer Abnahme der genannten Eigenschaften.

[0026] Außer mindestens einem Silan, wie es oben erwähnt wurde, kann das Schlichtengemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Glasfasern beschichtet sind, ein oder mehrere andere Silane enthalten, die im Allgemeinen die Rolle von Kopplungsmitteln spielen, insbesondere ein oder mehrere der Silan(e), die üblicherweise in Schichten verwendet werden, wie etwa $\square$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, $\square$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan etc., wobei diese/s Silane zur Kopplung zwischen den Glasfasern und dem verstärkten Werkstoff beitragen kann/können. In diesem Fall ist der Anteil an anderem/n Silan(en), als dem erfindungsgemäß definierten Silan, im Allgemeinen kleiner, als 12 Gewichtsprozent und vorzugsweise kleiner, als 5 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des erfindungsgemäßen Gemisches, wobei der maximale Silananteil, aller Silane zusammen, 25 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des erfindungsgemäßen Gemisches nicht überschreitet. Das Schlichtengemisch kann ebenfalls andere Kopplungsmittel enthalten, wie etwa Titanate, Zirkonate etc. oder organische Verbindungen, die die Kopplung der Glasfasern mit bestimmten organischen Werkstoffen erleichtern.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Gemisch, mit dem die Fasern beschichtet sind, zusätzlich zu dem oder den erfindungsgemäßen Silan(en) mindestens ein Haftmittel, d. h. ein Mittel, das normalerweise die Verbindung der Filamente untereinander (Verbundbildung) innerhalb der Fäden sicherstellt, in Form einer Verbindung mit Epoxy-Gruppe(n), vorzugsweise ein Polymer mit mindestens teilweise polymerisierten funktionellen Gruppen, das mindestens eine Epoxy-Gruppe aufweist, wobei dieses „Vorpolymer“ beispielsweise ein Diepoxy-Derivat von Bisphenol A oder F ist, ein Epoxyphenol-Novolak oder Epoxykresol-Novolak, ein Phenylglycidyl-ether, ein Triglycidyl-ether von Para-aminophenol, ein Cyclohexan-dimethanol-diglycidyl-ether etc. Die Verwendung mindestens eines Silans, wie es in der Erfindung definiert wird, und mindestens eines Haftmittels, das mindestens eine Epoxy-Gruppe aufweist, in Kombination in dem Gemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Glasfasern beschichtet werden, erlaubt es, weiter verbesserte und erstaunlich gute Ergebnisse im Bereich der mechanischen Eigenschaften der aus diesen Fasern und einem organischen und/oder anorganischen Werkstoff hergestellten Verbundwerkstoffe vor und nach Alterung über mindestens eine gewisse Zeit in korrosivem Milieu zu erreichen und erlaubt, besonders gute Eigenschaften der Korrosionsbeständigkeit (viel langsamerer Verlust der mechanischen Eigenschaften im Lauf der Zeit in korrosivem Milieu) dieser Verbundwerkstoffe oder der Fasern zu erreichen, insbesondere eine größere Korrosionsbeständigkeit, als bei Verwendung eines Gemisches, das in gleichem Anteil nur einen dieser Bestandteile enthält (Synergie).

[0028] Das Gemisch kann auch ein oder mehrere andere Haftmittel enthalten, beispielsweise ein Haftmittel mit Polyester-Gruppe, wie etwa Polyvinylacetat, zusätzlich oder anstelle des Haftmittels mit Epoxy-Gruppe(n), wobei jedoch diese letzte Ausführungsform weniger vorteilhaft ist, als die, in der ein Haftmittel mit Epoxy-Gruppe(n) verwendet wird, wie unten erläutert wird. Der Anteil an Haftmitteln liegt vorzugsweise zwischen 0 und 85 Gewichtsprozent und im Allgemeinen zwischen 50 und 75 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches, wobei mindestens 85% dieser Haftmittel vorzugsweise Haftmittel mit Epoxy-Gruppe(n) sind, wie sie oben erwähnt wurden.

[0029] In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und hauptsächlich in dem Fall, dass die Fasern dazu bestimmt sind, direkt einen basischen Werkstoff, wie Zement, zu verstärken, umfasst das Gemisch außer mindestens einem Silan, wie es oben definiert wurde, und eventuell mindestens einem Haftmittel mit Epoxy-Gruppe(n), mindestens eine Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat. Diese(e) Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat kann beispielsweise Kalium-hexamethylen-diamino-tetramethylphosphonat, Kalium-diethylen-triamino-pentamethylen-phosphonat, Butan-tricarboxylphosphonsäure, Natrium-butan-phosphotricarboxylat, Hydroxyethan-diphosphonsäure, Natrium-hydroxyethan-diphosphonat etc. sein. Die Verwendung eines Gemisches zur Beschichtung der Glasfasern, das mindestens ein erfindungsgemäß definiertes Silan in Kombination mit mindestens einer/m Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat enthält, erlaubt es, bei erfindungsgemäßen Fasern oder aus den Fasern hergestellten Verbundwerkstoffen erhebliche Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, insbesondere, wenn die Glasfasern direkt in Verbindung mit basischen, anorganischen Werkstoffen, wie Zement, verwendet werden. Die Verwendung mindestens eines erfindungsgemäß definierten Silans, mindestens einer Phosphonsäure oder eines Phosphonsäurederivats und mindestens eines Haftmittels mit Epoxy-Gruppe(n) in Kombination erlaubt die Herstellung von Fasern, die eine überraschende Alterungsbeständigkeit in mindestens bestimmten korrosiven Milieus, wie dem basischen Milieu, aufweisen und insbesondere eine stärkere Korrosionsbeständigkeit, als bei Verwendung eines Gemisches, das in gleichen Anteilen nur einen oder zwei dieser Bestandteile enthält. Dieser synergetische Effekt ist insbesondere augenfällig, wenn die Glasfasern direkt in Verbindung mit einem basischen, anorganischen Werkstoff, wie Zement, verwendet werden.

[0030] Der Anteil an Phosphonsäure liegt im Allgemeinen zwischen 0 und 40 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches und vorteilhafterweise, insbesondere, wenn die Glasfasern dazu bestimmt sind, direkt in Verbindung mit einem basischen, anorganischen Werkstoff, wie Zement, verwendet zu werden, zwischen 10 und 40 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches.

[0031] Außer den oben erwähnten Bestandteilen kann das Gemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Fasern beschichtet sind, auch andere Bestandteile enthalten, insbesondere Bestandteile, die häufig in Schlichtengemischen verwendet werden, wie Gleitmittel oder auch Filmbildner, Textilschlichtemittel, Antistatikmittel, Emulgatoren, Netzhaftmittel, Benetzungsmittel etc., wobei der Anteil dieser Mittel vorzugsweise geringer ist, als 30 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches. In den meisten Fällen enthält das Gemisch mindestens ein Gleitmittel, beispielsweise ein Fettsäureester oder ein Fettalkoholderivat, wobei der Anteil an Gleitmittel vorzugsweise mindestens 5 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches ausmacht.

[0032] Das Gemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Fasern beschichtet sind, kann durch direkte Mischung aller Bestandteile erhalten werden oder durch Zusatz der Bestandteile in mehreren Schritten. Im Allgemeinen wird das erfindungsgemäße Silan in hydrolysierte Form dem Gemisch zugesetzt. Nach Mischung der aktiven Bestandteile kann ein Lösungsmittel, insbesondere Wasser, dem Gemisch zugesetzt werden, um gewünschte Zusammensetzung und Proportionen zu erhalten.

[0033] In dem Fall, dass das Schlichtengemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Fasern beschichtet wer-

den, in Form einer wässrigen Dispersion vorliegt, beträgt die Trockensubstanz im Allgemeinen zwischen 2 und 30 Gewichtsprozent des Gemisches.

[0034] Das Gemisch wird im Allgemeinen in einem Schritt auf die Filamente aufgetragen, vor deren Vereinigung zu Fäden, wie oben beschrieben wurde. Die Bestandteile des Gemisches, mit dem die Fasern beschichtet werden, können jedoch in mehreren Schritten aufgetragen werden; beispielsweise kann das erfindungsgemäß definierte Silan in hydrolysierte Form unabhängig von den anderen Bestandteilen des Gemisches aufgetragen werden, vorzugsweise vor dem Auftrag dieser anderen Bestandteile, damit das Silan direkt mit dem die Faser bildenden Glas in Berührung gebracht wird.

[0035] Der Schmelzverlust der erfindungsgemäßen Fasern liegt vorzugsweise zwischen 0,2 und 4 Gewichtsprozent der Fasern und vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 Gewichtsprozent. Diese Fasern ermöglichen eine wirksame Verstärkung organischer und/oder anorganischer Werkstoffe und erlauben die Herstellung von Verbundwerkstoffen, die in korrosivem Milieu verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, wie oben dargelegt wurde.

[0036] Die aus den erfindungsgemäßen Fasern hergestellten Verbundwerkstoffe umfassen mindestens einen organischen Werkstoff und/oder mindestens einen anorganischen Werkstoff und Glasfasern, wobei mindestens ein Teil der Fasern erfindungsgemäße Glasfasern sind. Die erfindungsgemäßen Glasfasern werden vorzugsweise in Verbindung mit Duroplasten (Vinylester, Polyphenolester, Epoxid, Acryl etc.) verwendet, vorteilhafterweise mit Vinylestern, die korrosionsbeständiger sind, als andere organische Stoffe, und/oder mit zementartigen Werkstoffen (Zement, Beton, Mörtel, Gips, Verbindungen aus der Reaktion von Kalk, Siliziumdioxid und Wasser, etc.), wobei die Verstärkung der zementartigen Werkstoffe direkt oder indirekt (vorherige Verbindung mit einem organischen Stoff vor Zusatz zum Zement) erfolgen kann.

[0037] Die folgenden nichteinschränkenden Beispiele erläutern die erfindungsgemäßen Glasfasern und ermöglichen den Vergleich der erreichten mechanischen Eigenschaften vor und nach Alterung von Verbundwerkstoffen, die aus erfindungsgemäßen Glasfasern hergestellt wurden, mit den mechanischen Eigenschaften, die bei aus herkömmlichen Glasfasern hergestellten Verbundwerkstoffen erzielt werden.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0038] In diesem Beispiel werden Glasfilamente von 14 µm Durchmesser durch Ziehen dünner Strahlen geschmolzenen Glases hergestellt, wobei dieses Glas ein alkalibeständiges Glas der folgenden Zusammensetzung, ausgedrückt in Gewichtsprozent, ist:

SiO ₂	61,6%
Al ₂ O ₃	0,9%
ZrO ₂	16,8%
CaO	5,4%
Na ₂ O	14,7%
K ₂ O	0,3%
Fe ₂ O ₃	0,05%
Fluor	0,26%
TiO ₂	0,1%
SO ₃	0,05%

[0039] Diese Filamente werden auf ihrem Weg vor Vereinigung zu Fäden mit einem Schlichtengemisch beschichtet, das 1 Gewichtsprozent Gleitmittel auf der Grundlage von Ethoxylnonyl-phenol (von der Firma GAF unter der Bezeichnung „IGEPAL CO 880“ vertrieben), 0,15 Gewichtsprozent □-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (von der Firma OSI unter der Bezeichnung „Silquest A 174“ vertrieben), während der Rest Wasser ist. Die durch Zusammenfassung der Filamente erhaltenen Fäden, deren längenbezogene Masse („Titer“) 300 g/km (tex) beträgt, werden in Form von Spinnkuchen aufgewickelt und dann durch Heißluft von 130°C getrocknet. Diese Fäden werden dann den Rollen entnommen, um Platten mit parallelen Fäden nach der Norm NF 57-152 herzustellen. Das verstärkte Harz ist das Polyesterharz M 402, das unter dieser Bezeichnung von der Firma CRAY-VALLEY vertrieben wird, dem auf 100 Gewichtsteile Polyesterharz 15 Teile eines Weichmachers zugesetzt werden, der unter der Bezeichnung „F 8010 C“ von der Firma CRAY-VALLEY vertrieben wird, 16,5 Teile Polystyrol und 1,5 Teile eines Beschleunigers, der unter der Bezeichnung „THM 60“ von der Firma CIBA GEIGY vertrieben wird.

[0040] Die mechanischen Eigenschaften im Biegeversuch, die diese Platten aufweisen, werden nach der Norm ISO 178 vor Alterung und nach Eintauchen dieser Platten in Wasser bei 98°C für 24 Stunden (beschleunigte Alterung) gemessen. Die Biegebruchspannung für einen auf 100% zurückgeführten Glasanteil beträgt 1120 MPa (mit einer Standardabweichung von 122 MPa auf 10 Platten) vor Alterung und 186 MPa (mit einer Standardabweichung von 20 MPa) nach Alterung.

BEISPIEL 1

[0041] Es wird auf dieselbe Weise verfahren, wie im Vergleichsbeispiel 1, wobei das □-Methacryloxy-Propyltrimethoxy-silan durch 1-Vinyl-4-benzyl-methylamino-ethylaminopropyl-trimethoxy-silan ersetzt wird (als Chlorhydrat in Methanol gelöst, wobei diese Lösung unter der Bezeichnung „Silan Z-6032“ von der Firma DOW CORNING vertrieben wird).

[0042] Die Biegebruchspannung für einen auf 100% zurückgeführten Glasanteil beträgt 2111 MPa (mit einer Standardabweichung von 159 MPa auf 10 Platten) vor Alterung und 616 MPa (mit einer Standardabweichung von 26 MPa) nach Alterung.

[0043] Wie zu beobachten ist, erlaubt die Verwendung erfindungsgemäßer Fasern eine erhebliche Verbesserung der Biegefestigkeit der aus den Fasern und einem organischen Werkstoff hergestellten Verbundwerkstoffe. Die Alterungsbeständigkeit in feuchtem Milieu ist ebenfalls verbessert, wobei die Abnahme mechanischer Eigenschaften nach 7-tägiger beschleunigter Alterung in feuchtem Milieu viel geringer ist, als die Abnahme, die bei Verwendung von Fasern beobachtet wird, die mit einem Silan beschichtet sind, das der erfindungsgemäßen Definition nicht entspricht.

BEISPIEL 2

[0044] Rollen alkalibeständiger Glasfasern werden in gleicher Weise hergestellt, wie im Vergleichsbeispiel 1, wobei das in diesem Vergleichsbeispiel verwendete Schlichtengemisch durch ein Schlichtengemisch ersetzt wird, das 0,08 Gewichtsprozent 1-Vinyl-4-benzylmethylamino-ethylamino-propyl-trimethoxy-silan enthält (als Chlorhydrat in Methanol gelöst zugesetzt), 0,25 Gewichtsprozent (N-Benzylaminoethyl-)amino-propyl-trimethoxy-silan (als Chlorhydrat in Methanol gelöst, wobei diese Lösung unter der Bezeichnung „Silquest A 1128“ von der Firma OSi vertrieben wird), 1,80 Gewichtsprozent Haftmittel Diethylen-glycol-adipat, das unter der Bezeichnung „Naxol 2500 SH“ von der Firma SCOTT BADER vertrieben wird, 0,42 Gewichtsprozent Gleitmittel und Emulgator Polyethylenglycol, das unter der Bezeichnung „BREOX 2000“ von der Firma B.P. CHEMICALS vertrieben wird, während der Rest im Wesentlichen Wasser ist. Die Trockensubstanz umfasst ungefähr 2,6 Gewichtsprozent des Gemisches.

[0045] Die Fasern werden dann den Rollen entnommen, um Platten mit parallelen Fäden nach der Norm NF 57-152 herzustellen. Das verstärkte Harz ist das Vinylesterharz Derakane 411-45, das unter dieser Bezeichnung von der Firma DOW CHEMICALS vertrieben wird, dem auf 100 Gewichtsteile Vinylesterharz 0,75 Gewichtsteile eines Katalysators zugesetzt werden, der unter der Bezeichnung „Trigonox 239“ von der Firma AKZO vertrieben wird, und 0,08 Gewichtsprozent eines Beschleunigers, der unter der Bezeichnung „NL 51P“ von der Firma AKZO vertrieben wird.

[0046] Die mechanischen Eigenschaften bei Biegebeanspruchung dieser Platten werden nach der Norm ISO 178 gemessen, nachdem die Probestücke einer Zwangsbiegeverformung in flüssigem, korrosivem Milieu bei 40°C für eine Dauer von 3 bis 7 Tagen unterworfen wurden. Die Biegebruchspannung (in MPa) für einen auf 100% zurückgeführten Glasanteil, nach diesen Versuchen zur „Korrosion unter Belastung“ in 1 N-Schwefelsäure, in 1 N-Natronlauge, in destilliertem Wasser bzw. in einer Salzlösung mit 37 g NaCl pro Liter gemessen, sind in der beigefügten Tabelle I aufgeführt, wobei die Standardabweichungen bei 6 Probestücken in Klammern angegeben sind.

BEISPIEL 3

[0047] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 2, wobei dieses Mal im verwendeten Schlichtengemisch der Anteil an 1-Vinyl-4-benzyl-methylamino-ethylamino-propyltrimethoxy-silan geändert wird (er beträgt jetzt 0,2 Gewichtsprozent des Gemisches) und der Anteil an (N-Benzylaminoethyl-)amino-propyl-trimethoxy-silan (er beträgt jetzt 0,1 Gewichtsprozent des Gemisches).

[0048] Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

[0049] Es ist eine Verbesserung der Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe nach 3 und 7 Tagen beschleunigter Alterung in korrosivem Milieu zu beobachten, unabhängig von der Art des Milieus, wenn der Anteil an erfindungsgemäßigem Silan im Gemisch, mit dem die verwendeten Glasfasern beschichtet werden, erhöht wird.

BEISPIEL 4

[0050] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 2, wobei dieses Mal Glasfasern verwendet werden, die aus einem E-Glas der folgenden Zusammensetzung hergestellt wurden, ausgedrückt in Gewichtsprozenten:

SiO ₂	55%
Al ₂ O ₃	15%
B ₂ O ₃	7%
MgO	3%
CaO	19%
Na ₂ O	0,3%
K ₂ O	0,2%
Fe ₂ O ₃	0,3%
Fluor	0,3%

[0051] Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

BEISPIEL 5

[0052] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 3, wobei dieses Mal Glasfasern verwendet werden, die aus dem E-Glas hergestellt wurden, dessen Zusammensetzung in Beispiel 4 angegeben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

[0053] Es ist eine Verbesserung der Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe nach 3 bis 7 Tagen beschleunigter Alterung in destilliertem Wasser oder in einer Salzlösung zu beobachten, wenn der Anteil an erfindungsgemäßem Silan im Gemisch, mit dem die verwendeten Glasfasern beschichtet werden, erhöht wird.

BEISPIEL 6

[0054] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 2, wobei dieses Mal Glasfasern verwendet werden, die aus einem R-Glas der folgenden Zusammensetzung hergestellt wurden, ausgedrückt in Gewichtsprozenten:

SiO ₂	60%
Al ₂ O ₃	25%
MgO	6%
CaO	9%

[0055] Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

BEISPIEL 7

[0056] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 3, wobei dieses Mal Glasfasern verwendet werden, die aus dem R-Glas hergestellt wurden, dessen Zusammensetzung in Beispiel 6 angegeben wurde.

[0057] Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

[0058] Es ist eine Verbesserung der Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe nach 3 Tagen beschleunigter Alterung in korrosivem Milieu zu beobachten, unabhängig von der Art des Milieus, und nach 7 Tagen beschleunigter Alterung in saurem Milieu oder in basischem Milieu. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern erlaubt so, die Beeinträchtigung der Fasern und Verbundwerkstoffe in korrosivem Milieu zu verlangsamen.

BEISPIEL 8

[0059] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 2, wobei das in diesem Beispiel verwendete Schlichtengemisch durch ein Schlichtengemisch ersetzt wurde, das umfasst 0,5 Gewichtsprozent 1-Vinyl-4-benzyl-methylamino-ethylamino-propyl-trimethoxy-silan enthält (als Chlorhydrat zugesetzt), 0,1 Gewichtsprozent Polyazamidsilan, das unter der Bezeichnung „Silquest A 1387“ von der Firma OSi vertrieben wird), 3,3 Gewichtsprozent Polyester-Haftmittel, das unter der Bezeichnung „Naxol 2500 SH“ von der Firma SCOTT BADER vertrieben wird, und 0,6 Gewichtsprozent Gleitmittel Polyethylenglycol, das unter der Bezeichnung „BREOX 2000“ von der Firma B.P. CHEMICALS vertrieben wird, während der Rest im Wesentlichen Wasser ist. Die Trockensubstanz umfasst 4,5 Gewichtsprozent des Gemisches.

[0060] Die mechanischen Eigenschaften bei Biegebeanspruchung der Platten, die in derselben Weise hergestellt wurden, wie in Beispiel 2, werden nach der Norm ISO 178 vor Alterung gemessen und nachdem die Probestücke einer Zwangsbiegeverformung in flüssigem, korrosivem Milieu bei 40°C für eine Dauer von 7 Tagen unterworfen wurden. Die Biegebruchspannung (in MPa) für einen auf 100% zurückgeführten Glasanteil, nach diesen Versuchen zur Korrosion unter Belastung in 1 N-Schwefelsäure bzw. in 1 N-Natronlauge sind in der Tabelle II im Anhang aufgeführt.

BEISPIEL 9

[0061] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 8, wobei im verwendeten Schlichtengemisch das Polyesterhaftmittel durch ein Epoxid-Haftmittel, das unter der Bezeichnung „EPI-REZ 3510 W 60“ von der Firma SHELL vertrieben wird.

[0062] Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

[0063] Es ist zu beobachten, dass die Verwendung eines erfindungsgemäßen Silans und eines Haftmittels mit Epoy-Gruppen in Kombination in dem Gemisch, mit dem die erfindungsgemäßen Fasern beschichtet sind, erlaubt, erstaunlich gute Ergebnisse bei den mechanischen Eigenschaften vor und nach 7 Tagen beschleunigter Alterung in korrosivem Milieu bei den aus diesen Fasern und einem organischen Werkstoff hergestellten Verbundwerkstoffen zu erreichen, und erlaubt die Herstellung von Fasern und Verbundwerkstoffen, die gegen Korrosion außerordentlich widerstandsfähig sind.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0064] Rollen alkalibeständiger Glasfasern werden in derselben Weise hergestellt, wie im Vergleichsbeispiel 1, wobei das in diesem Beispiel verwendete Schlichtengemisch durch ein Schlichtengemisch ersetzt wird, das 0,25 Gewichtsprozent (N-Benzylaminoethyl-)aminopropyl-trimethoxy-silan (als Chlorhydrat in Lösung zugesetzt, wobei diese Lösung unter der Bezeichnung „Dynasilan 1161“ von der Firma HULS vertrieben wird), 10 Gewichtsprozent Haftmittel auf der Basis von Polyvinylazetat hohen Molekulargewichts (zugesetzt in Form einer Lösung, die unter der Bezeichnung „Vinamul R 84146“ von der Firma VINAMUL vertrieben wird), 2 Gewichtsprozent Gleitmittel auf der Basis von Ethoxysorbitanmonooleat, das unter der Bezeichnung „Tween 80“ von der Firma ICI vertrieben wird, und von Fettsäure, die unter der Bezeichnung „Lutostat N 68“ von der Firma SIDOBRE SINNOVA vertrieben wird, während der Rest im Wesentlichen Wasser ist. Die Trockensubstanz umfasst ungefähr 12 Gewichtsprozent.

[0065] Die Fasern werden danach den Rollen entnommen und dann in einer Masse aus künstlichem Portlandzement des Typs CPA-CEM I 42,5 (Norm NF P15-301) mit einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,4 eingeschlossen, wobei darauf geachtet wird, dass ein Teil der Faser aus dem feuchten Zement herausragt. Der Zement wird danach bei Umgebungstemperatur während 1 Stunde gehärtet und danach während 23 Stunden in Wasser. Die Zugbruchspannung der in den Zementblöcken eingeschlossenen Fasern wird vor und nach Alterung in Wasser bei 80°C während 4 Tagen mit einem Dynamometer INSTRON gemessen. Die Ergebnisse (in MPa) sind in der Tabelle II aufgeführt. Die Restspannung (d. h. die Spannung nach Alterung, ausgedrückt als Prozentsatz der ursprünglichen Spannung) ist ebenfalls angegeben.

BEISPIEL 10

[0066] Es wird in derselben Weise verfahren, wie im Vergleichsbeispiel 2, unter Verwendung eines identischen Schlichtengemisches, jedoch ohne (N-Benzylaminoethyl-)amino-propyltrimethoxy-silan und zusätzlich 1-Vinyl-4-benzyl-methylamino-ethylamino-propyltrimethoxy-silan in einem Anteil von 5 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches enthaltend und einen geringeren Anteil an Gleitmittel und Haftmittel, derart, dass es dieselbe Trockensubstanz von 12 Gewichtsprozent aufweist.

[0067] Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

BEISPIEL 11

[0068] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 10 unter Verwendung eines identischen Schlichtengemisches, jedoch anstelle des Haftmittels Polyvinylazetat und im selben Anteil ein Haftmittel auf der Basis von Bisphenol A-diglycidylether (vertrieben unter der Bezeichnung „Neoxil 8294“ von der Firma DSM ITALIA), wobei dieses Gemisch eine Trockensubstanz von 12 Gewichtsprozent aufweist.

[0069] Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

BEISPIEL 12

[0070] Es wird in derselben Weise verfahren, wie in Beispiel 11, unter Verwendung eines identischen Schlichtengemisches, jedoch außerdem eine Hydroxy-ethan-diphosphonsäure, die unter der Bezeichnung „Masquol P 210“ von der Firma PROTEX vertrieben wird, in einem Anteil von 18 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Gemisches enthaltend und einen geringeren Anteil an Gleitmittel und Haftmittel, derart, dass es dieselbe Trockensubstanz von 12 Gewichtsprozent aufweist.

[0071] Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

[0072] Es ist eine Verbesserung der Zugfestigkeit der Fasern vor und nach 4 Tagen beschleunigter Alterung

zu beobachten, wenn diese Fasern mit einem erfindungsgemäßen Gemisch beschichtet sind. Diese Verbesserung ist größer, wenn das Gemisch ebenfalls ein Haftmittel mit Epoxygruppe(n) und/oder eine Phosphonsäure enthält. Ebenfalls ist zu beobachten, dass die Beständigkeit gegen Korrosion in alkalischem Milieu erheblich größer ist (geringere Abnahme mechanischer Eigenschaften bei Alterung), wenn das Gemisch außer mindestens einem erfindungsgemäßen Silan mindestens ein Haftmittel mit Epoxygruppe(n) und mindestens eine Phosphonsäure enthält.

[0073] Die erfindungsgemäßen Fasern können verwendet werden, um verschiedene Verbundwerkstoffe herzustellen und insbesondere, um direkt Zement zu verstärken (Anwendungen: Fassadenroste etc.) oder um Zement indirekt zu verstärken (Anwendungen: Ersatz von Betonarmierungsstahl durch stranggepresste Stangen etc.).

TABELLE I

		Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
saures Milieu	3 Tage	810 (40)	1602 (172)	1304 (431)	518 (243)	1522 (402)	2001 (199)
	7 Tage	681 (31)	834 (65)	0	0	1207 (255)	1508 (233)
Milieu Natronlauge	3 Tage	864 (85)	1340 (108)	2129 (38)	2142 (217)	1524 (372)	1642 (393)
	7 Tage	627 (94)	657 (152)	1979 (118)	1822 (229)	1325 (320)	1535 (251)
Milieu destilliertes Wasser	3 Tage	795 (47)	1536 (82)	2067 (220)	2241 (102)	1530 (300)	1986 (139)
	7 Tage	634 (37)	771 (67)	1835 (83)	2144 (151)	1142 (254)	1109 (165)
Milieu NaCl	3 Tage	935 (101)	1670 (246)	2065 (133)	2231 (123)	1512 (332)	1935 (315)
	7 Tage	679 (51)	931 (72)	2019 (150)	2235 (119)	1273 (257)	1275 (291)

TABELLE II

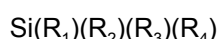
		Beispiel 8	Beispiel 9
saures Milieu	vor Alterung	2195	2275
	7 Tage	835	2230
Milieu Natronlauge	vor Alterung	2195	2275
	7 Tage	655	2125

TABELLE III

	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
Spannung vor Alterung (MPa)	1032	1422	1830	1621
Spannung nach 4 Tagen (MPa)	303	385	640	736
Restspannung (%)	29	27	35	45

Patentansprüche

1. Glasfasern für die Verstärkung organischer und/oder anorganischer Werkstoffe, wobei diese Fasern mit einem Schlichtengemisch beschichtet sind, das mindestens ein Silan der folgenden Formel enthält:



in der

- R_1 , R_2 Alkoxy-Gruppen sind,
 - R_3 eine Alkoxy-Gruppe oder ein Radikal, ausschließlich bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff,
 - R_4 ein Radikal, ausschließlich bestehend aus Kohlenstoff Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff, das mindestens einen ungesättigten Ring enthält, der durch mindestens eine ungesättigte Kette substituiert ist, die mit dem Ring in Konjugation steht,
- wobei der Anteil an der vorangehenden Formel entsprechendem/den Silan(en) zwischen 0,5 und 20 Gewichtsprozent der Trockensubstanz des Schlichtengemisches beträgt.

2. Glasfasern nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch außerdem mindestens ein Haftmittel enthält, das mindestens eine Epoxy-Gruppe aufweist.

3. Glasfasern nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem alkalibeständigen Glas gefertigt sind.

4. Glasfasern nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 der folgenden Formel entspricht:



in der

- ϕ ein Benzolring ist,
- $\text{R}_6 = -(\text{CH}=\text{CH})_m\text{H}$, wobei m eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist,
- R_5 eine aliphatische Kette, die Alkyl- und eventuell Aminogruppen enthält, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette zwischen 4 und 20 beträgt, und dadurch, dass R_3 eine Gruppe vom Typ R_4 oder R_5 oder eine Alkoxy-Gruppe ist.

5. Glasfasern nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch außerdem mindestens eine Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat enthält.

6. Verbundwerkstoff der mindestens einen organischen Werkstoff und/oder einen anorganischen Werkstoff enthält und Glasfasern, von denen mindestens ein Teil Glasfasern nach einem der Patentansprüche 1 bis 5 sind.

7. Verbundwerkstoff nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen zementartigen Stoff enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen