



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 036 774 A1** 2009.02.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 036 774.2**

(22) Anmeldetag: **03.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **05.02.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C03C 13/00** (2006.01)  
**C03C 25/26** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**S.D.R. Biotec Verfahrenstechnik GmbH, 04509  
Neukyhna, DE**

(74) Vertreter:  
**Manfred Köhler und Kollegen, 04315 Leipzig**

(72) Erfinder:  
**Teschner, Roman, Dr., 04509 Delitzsch, DE;  
Richter, Kati, 04509 Delitzsch, DE; Richter,  
Hans-Peter, Dr., 04509 Delitzsch, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE10 2006 062733 A1**  
**DE 696 07 614 T2**  
**US 57 89 329 A**  
**US 57 02 498 A**  
**US 41 99 364 A**  
**US 40 26 715 A**  
**US 39 29 497 A**  
**US 38 76 481 A**  
**US 38 47 627 A**  
**US 30 95 311 A**  
**US 25 71 074 A**  
**US 23 34 961 A**  
**EP 07 61 619 A1**  
**WO 02/0 42 233 A2**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Thermischbeständige Glasfasern**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine thermisch beständige Glasfaser, die zumindest aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> besteht.

**Beschreibung**

**[0001]** Für die Festigkeiten von Verbundwerkstoffen, wie z. B. High-Tech-Sandwich-Bauteile, GFK, ist die Qualität des Glases und damit der Glasfasern, die zur Verstärkung der Composite eingesetzt werden, von sehr großer Bedeutung. Die Glasfasern unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Merkmalen gravierend voneinander. Für anspruchsvolle Verbundwerkstoffe werden nur Glasfasern, die sehr gute physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen, eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung der Glasfasern ist in der Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Glasfasern.

Oxide	Weight-%				
	E-Glass	R-Glass	ECR-Glass	Advantex®	S-Glass
SiO <sub>2</sub>	55,0	60,0	58,4	61,0	64,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	24,4	11,1	13,0	25,0
TiO <sub>2</sub>	0,2	-	2,4	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	-	-	-	-
CaO	22,0	9,0	21,4	22,5	-
MgO	1,0	6,0	2,7	3,0	10,0
ZnO	-	-	2,7	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,5	0,5	0,8	-	0,3
K <sub>2</sub> O	0,3	0,1	0,1	0,5	-

**[0002]** E-Glas (E=Electric) ist ein Aluminium-Borosilikatglas mit einem geringen Anteil an Alkalioxiden (< 2 Ma.-%) und guten Elektroisolationseigenschaften.

**[0003]** Die E-Glasfasern sind besonders gut geeignet für die Herstellung von gedruckten Schaltungen und für die Kunststoffverstärkung. Die thermische Beständigkeit eines E-Glases (wird durch die Transformationstemperatur definiert), ist unzufriedenstellend und liegt unter 680°C.

**[0004]** Ein großer Nachteil der E-Gläser ist ihre niedrige Säurebeständigkeit (Säurebeständigkeit Klasse 4). Diese E-Gläser werden unter anderem in Patentschriften US 3 876 481; US 3 847 627; US 2 334 961; US 2 571 074; US 4 026 715; US 3 929 497; US 5 702 498; EP 0 761 619 A1; US 4 199 364 und in US 3 095 311 beschrieben.

**[0005]** R-Glas (R=Resistance) ist ein Erdalkali-Aluminium-Silikatglas. Die Transformationstemperatur und der Softening Point dieses Glases betragen entsprechend ca. 730°C bzw. ca. 950°C. Ähnliche Gläser, wie z. B. „Supremax“-Glas, kommen wegen ihrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten als Thermometerglas zum Einsatz.

**[0006]** Die R-Glasfasern werden in Anwendungsbereichen, mit hohen mechanische und thermische Anforderungen, eingesetzt. Die R-Glasfasern weisen auch bei erhöhter Temperatur eine ziemlich hohe Zugfestigkeit auf.

**[0007]** Ein ECR-Glas (ECR=E-Glass Corrosion Resistance), beispielsweise beschrieben in DE 69607614 T2, ist ein borfreies Aluminium-Kalksilikatglas mit einem niedrigem Anteil an Alkalioxiden. Die ECR-Glasfasern weisen hohe Säurebeständigkeit und gute mechanische und elektrische Eigenschaften auf.

**[0008]** Sie werden für anspruchsvolle Kunststoffverstärkung eingesetzt.

**[0009]** Advantex®-Glas, beschrieben in US 5 789 329, stellt eine Modifikation des ECR-Glases mit einem sehr geringen Anteil an Alkalioxiden und verbesserten physikalisch-chemischen Eigenschaften dar. Die langzeitige Temperaturbeständigkeit dieser Faserart liegt bei ca. 740°C.

**[0010]** S-Glas (S=Strength) ist ein Magnesium-Aluminiumsilikatglas. Es wurde als Spezialglas für hohe mechanische Anforderungen, insbesondere bei erhöhter Temperatur, entwickelt (u. a. WO 02/042233 A3) und

enthält mehr als 10 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Andere Hochtemperaturglasfasern wurden unter anderem in US 5 591 791; US 2-680 077; US 3 284 216; US 4 529 467 und in US 3 849 178 beschrieben.

**[0011]** Die Eigenschaften der besten Glasfasertypen im Vergleich mit E-Glas sind aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2: Eigenschaften ausgewählter Glasfasern

Eigenschaften	Glasfasern				
	E-Glass	R-Glass	ECR-Glass	Advantex®	S-Glass
Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	2620	2550	2670	2620	2480
Ausdehnungskoeffizient [ $\text{K}^{-1}$ ]	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Viskosität: - Erweichungspunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	850	950	880	915	1050
Zugfestigkeit [MPa]	3450	3400	3450	3500	4890
E-Modul [GPa]	72,0	85,0	72,0	81,0	87,0
Dehnung [%]	4,8	4,6	4,8	4,6	5,7
Permittivitätszahl bei 1 MHz	6,6	6,0	6,9	6,8	5,3

**[0012]** Wie das aus der Tabelle 2 hervorgeht, weisen die S-Glasfasern die vergleichsweise besten mechanischen Eigenschaften auf. Auch die chemische und thermische Beständigkeit dieser Fasern ist sehr gut.

**[0013]** Das herkömmliche S-Glas ist ein Magnesium-Aluminiumsilicatglas, das als Spezialglas für hohe mechanische Anforderungen, insbesondere bei erhöhter Temperatur, entwickelt wurde.

**[0014]** Die Gläser des ternären Systems  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  erstarren zwar leicht glasig, diese neigen aber bei einer thermischen Nachbehandlung zur Kristallisation und zur Phasentrennung.

**[0015]** Wenn die S-Gläser einer Temperatureinwirkung unterzogen werden, kommt es zur Ausscheidung einer  $\text{MgO-}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$  reichen Silikatglas-Tröpfchenphase und zur Kristallisation. Dies stellt einen großen Nachteil des herkömmlichen S-Glases und der daraus hergestellten Produkte dar.

**[0016]** In dem ternären  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-System}$  können unter anderem Mullit  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Forsterit  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , Spinell  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Cordierit  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  und Periklas  $\text{MgO}$  kristallisieren.

**[0017]** Die Phasentrennung und die Kristallisationsprozesse führen zu einer starken Abnahme der Faserfestigkeit, zur Versprödung und zur Zerstörung der Fasern (Querfragmentierung). Auch die Temperaturwechselbeständigkeit der S-Glasfasern sind nicht zufrieden stellend. Ein anderer großer Nachteil der S-Glasfasern ist der relativ sehr hohe Preis. Darüber hinaus findet diese Fasersorte zweckmäßigerweise nur in wenigen Bereichen ihren Einsatz.

**[0018]** Eine andere Faserart, die für anspruchsvolle Kunststoffverstärkung eingesetzt wird, ist eine Glasfaser aus dem borfreien Advantex®-Glas.

**[0019]** Advantex®-Glasfasern weisen zwar im Vergleich mit S-Glas niedrigere Festigkeiten und eine niedrigere thermische Beständigkeit auf, aber ihre Kristallisationsneigung ist vergleichsweise sehr gering.

**[0020]** Zum Herstellen von Glasfasern wird das Glas nach vorgegebener Gemengezusammensetzung im Schmelzofen geschmolzen. Die Glasschmelze wird über einen Durchlass und einen Speiserkanal (Feeder) den Bushings zugeführt.

**[0021]** Ein Bushing, der regelmäßig aus einer Edelmetalllegierung (meistens Pt/Rh-Legierung) angefertigt wird, stellt eine Zerfaserungseinheit, in der der eigentliche Spinnprozess stattfindet, dar. Ein Bushing ist mit zahlreichen Düsen (Tips) versehen, aus denen Einzelfilamente gezogen und etwaige gebündelt werden.

**[0022]** Die Qualität der Glasschmelze ist für den Spinnprozess grundsätzlich von entscheidender Bedeutung. Im Faserziehprozess darf nur eine vollhomogene Schmelze ohne glastechnische Fabrikationsfehler verarbeitet

tet werden. Die Anwesenheit von Steinchen, Gipsen u. a. in der Schmelze beeinflusst den Spinnprozess negativ oder verhindert ihn durch zahlreiche Fadenheißbrüche gänzlich.

**[0023]** Der Spinnprozess kann nur in einem bestimmten Temperaturbereich (zwischen der so genannten unteren und oberen Temperaturgrenze) durchgeführt werden, wobei die optimale Stabilität des Spinnprozesses bei  $\log \eta \approx 3,0$  ( $\eta$  in dPas) erreicht wird.

**[0024]** An der unteren Temperaturgrenze des Faserziehvorganges nimmt der Massenstrom in den Düsen mit steigender Viskosität ab. Die Spannungen in der Ziehzwiebel, die durch die hohe Ziehkraft verursacht werden, nehmen stark zu. Infolge der hohen Zugspannung beim Faserziehen an der unteren Temperaturgrenze werden in den Filamenten bestimmte Deformationen und Schwachstellen im Netzwerk „eingefroren“. Dies führt insbesondere zu einer starken Absenkung der Faserfestigkeit und zur Beeinträchtigung des Spinnprozesses. Die hohe Fadenziehkraft bei einer hochviskosen Glasschmelze und der hydraulische Druck der Schmelze im Bushing können eine Deformierung des Düsenbodens hervorrufen. Beim Faserziehen an der unteren Temperaturgrenze dauert der Wiederanspinnvorgang nach einem Heißbruch länger, was sich negativ auf den Wirkungsgrad der Glasfaserherstellung auswirkt.

**[0025]** Bei der Spinnprozessführung an der oberen Temperaturgrenze wird der Düsenrand (Stirnfläche der Düse) stark benetzt. Dadurch entsteht in der Ziehzwiebel eine gewisse „Totzone“ der Strömung mit längerer Verweilzeit der Glasschmelze und es besteht die Gefahr einer Keimbildung. Mit steigender Ziehprozess-temperatur wird die Ziehzwiebel vergrößert und die Abkühlzeit verlängert. Infolge dessen wird der Angriff von Staubteilchen, Wasserdampf und reaktiven Gasen begünstigt. Dies führt insbesondere zur Abnahme der Festigkeit, vor allem dann, wenn der Spinnprozess bei sehr hoher Luftfeuchte durchgeführt wird.

**[0026]** Beim Faserziehen an bzw. beim Überschreiten der oberen Temperaturgrenze wird der Spinnprozess destabilisiert. Schon kleine Störungen an der Ziehtrommel (wie z. B. Vibrationen oder Schwingungen) rufen oft eine Oszillation an der Ziehzwiebel hervor, was zu einem schnellen Heißbruch der Faser führen kann. Eine Erhöhung der Glasoberflächenspannung wirkt stabilisierend auf den Spinnprozess. Dadurch kann die Ziehggeschwindigkeit, im Vergleich mit einem Glas mit niedriger Oberflächenspannung, erhöht werden. Die Oberflächenspannung der Glasschmelze kann auch durch eine Änderung der Glaszusammensetzung beeinflusst werden.

**[0027]** Im technologischen Prozess der Glasfaserherstellung ist u. a. die Faserkühlung von wesentlicher Bedeutung. Die gezogenen Glasfasern müssen sehr schnell auf einer Strecke von ca. 30 mm von der Spinn-temperatur bis unter die Glastransformationstemperatur abgekühlt werden. Dabei beträgt die Abkühlgeschwindigkeit beispielsweise ca.  $200^\circ\text{C}/\text{cm}$  ( $20000^\circ\text{C}/\text{m}$ ) bzw. ca.  $1000^\circ\text{C}/\text{ms}$ . Je schneller und intensiver die Abkühlung desto leichter kann der glasige Zustand „eingefroren“ werden und desto besser sind die mechanischen Eigenschaften der Glasfasern. Darüber hinaus müssen die gezogenen Glasfasern im Ziehzwiebelbereich und unter der Ziehzwiebel mit Hilfe von Kühlkammern (Fin-Coolers) bzw. mittels Kühlröhrchen (Cooling Tubes) intensiv gekühlt werden. Um den Kühlprozess der Glasfasern zu intensivieren, werden beispielsweise unter dem Bushing zusätzlich Wassersprühdüsen installiert. Das auf die Glasfilamente aufgesprühte Wasser dient nicht nur der Kühlung, sondern u. a. auch der Reduzierung der statischen Aufladung der Fasern.

**[0028]** Im Indirectmelt-Verfahren wird oft ein Spinnhilfsmittel (beispielsweise Glycole oder Polyglycole) eingesetzt. Das Spinnhilfsmittel wird als Gasphase in den Ziehzwiebel- und Faserbildungsbereich gelenkt. Außer der Faserkühlung dient das Spinnhilfsmittel der Erhöhung der Oberflächenspannung an der Ziehzwiebel, verhindert bzw. reduziert gravierend die statische Aufladung der Filamente und bildet den ersten Schutz für die jungfräuliche Glasfaseroberfläche.

**[0029]** Eine nicht ausreichende und/oder ungleichmäßige Faserkühlung beeinträchtigt die Bushingslauf-eigenschaften und folglich die Qualität der gezogenen Glasfasern.

**[0030]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Textilglasfasern zur entwickeln und dem Markt anzubieten, die die Unzulänglichkeiten bekannter textilen Faser nicht aufweisen und eine sehr gute thermische Stabilität aufweisen. Diese neue Faserart darf durch eine Langzeittemperatureinwirkung keine starke Kristallisationsneigung, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinträchtigen, aufweisen. Dabei sollen die Glasfaserherstellkosten, im Vergleich zu ähnlichen Faserarten, erheblich reduziert werden, ohne dabei die physikalisch-chemischen Glaseigenschaften negativ zu beeinflussen.

**[0031]** Durch die neue Faserart soll außerdem die Effizienz der Glasfaserproduktion als industrielle Massen-

produktion gesteigert werden.

**[0032]** Die Aufgabe der Erfindung liegt weiterhin darin, neue Fasern zu entwickeln, die nicht nur hervorragende physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen, sondern auch dazu beitragen, die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Verbundmaterialien, die diese neuen Fasern enthalten, wesentlich zu verbessern. Dabei sollen die Glasfasern sowohl eine niedrige Dichte als auch eine hohe Zugfestigkeit und Dehnung aufweisen. Die neuen Fasern sollen eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit und eine niedrige Knickempfindlichkeit besitzen.

**[0033]** Die thermische Beständigkeit der Glasfilamente soll insbesondere mehr als ca. 750°C betragen.

**[0034]** Das Glas aus dem die Fasern hergestellt werden, sollte folgende chemische Beständigkeit aufweisen:

- hydrolytische Beständigkeit Klasse 1 ( $< 0,1 \text{ cm}^3 \text{ 0,01 N HCl}$ )
- Säurebeständigkeit Klasse 1 ( $< 0,7 \text{ mg/dm}^2$ )
- Laugenbeständigkeit  $\leq$  Klasse 2 ( $< 175 \text{ mg/dm}^2$ ).

**[0035]** Die Aufgabe der Erfindung wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

**[0036]** Die Unteransprüche 2 bis 7 zeigen vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen thermischbeständigen Glasfasern auf, ohne diese abschließend zu beschreiben.

**[0037]** Notwendige Glaseigenschaften für eine thermischbeständige Glasfaser sind im Sinne der Erfindung insbesondere:

- eine hohe chemische Beständigkeit:

**[0038]**

hydrolytische Beständigkeit	Klasse 1 ( $< 0,1 \text{ cm}^3 \text{ 0,01 N HCl}$ )
Säurebeständigkeit	Klasse 1 ( $< 0,7 \text{ mg/dm}^2$ )
Laugenbeständigkeit	$\leq$ Klasse 2 ( $< 175 \text{ mg/dm}^2$ ).

- eine thermische Beständigkeit, insbesondere eine Temperaturbeständigkeit  $> 750^\circ\text{C}$ ,
- niedrige Zugfestigkeitsverluste, von insbesondere  $< 50\%$ , infolge einer Temperatur von insbesondere  $> 750^\circ\text{C}$  über zumindest 24 Stunden,
- gute dielektrische Eigenschaften, nämlich eine Permittivitätszahl bei 1 MHz höchstens 6,5,
- hohe Temperaturwechselbeständigkeit, nämlich zumindest keine Querfragmentierung der 10  $\mu\text{m}$ -Faser bei einer Abschreckung von  $300^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur.

**[0039]** In den zahlreichen durchgeführten Versuchen und Tests hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass insbesondere diese notwendigen Glasfasereigenschaften erreicht werden, wenn sie aus einem Glas mit folgender Zusammensetzung hergestellt werden:

SiO <sub>2</sub>	-	62,0 bis 66,0 Ma.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	14,0 bis 16,4 Ma.-%
TiO <sub>2</sub>	-	0,8 bis 1,2 Ma.-%
CaO	-	10,0 bis 12,0 Ma.-%
MgO	-	4,0 bis 6,0 Ma.-%
ZnO	-	0,8 bis 1,5 Ma.-%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	-	0,2 bis 0,6 Ma.-%
CeO <sub>2</sub>	-	0,2 bis 0,5 Ma.-%
TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	unter 0,5 Ma.-%

**[0040]** Bei dieser Glaszusammensetzung sind die physikalisch-chemischen Glasfasereigenschaften besonders gut ausgeprägt.

**[0041]** Nach einer bevorzugten Auslegung des erfindungsgemäßen Glases weist dieses folgende Zusammensetzung auf:

SiO <sub>2</sub>	-	64,6 Ma.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16,0 Ma.-%
TiO <sub>2</sub>	-	1,0 Ma.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1 Ma.-%
CaO	-	11,2 Ma.-%
MgO	-	4,8 Ma.-%
ZnO	-	1,2 Ma.-%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	-	0,5 Ma.-%
CeO <sub>2</sub>	-	0,3 Ma.-%
TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,3 Ma.-%

**[0042]** Die Aufgabe der Erfindung wird außerdem durch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen thermischbeständigen Glasfaser mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst.

**[0043]** Die Aufgabe der Erfindung wird außerdem durch ein Verfahren zum Beschichten einer erfindungsgemäßen thermischbeständigen Glasfaser mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst.

**[0044]** Die Aufgabe der Erfindung außerdem wird eine Glasfaser gemäß den Merkmalen des Anspruchs 13 gelöst.

#### Beispiel 1

**[0045]** In einer Laborschmelzvorrichtung wurde ein Glas mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

SiO <sub>2</sub>	-	64,6M a.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16,0 Ma.-%
TiO <sub>2</sub>	-	1,0 Ma.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1 Ma.-%
CaO	-	11,2 Ma.-%
MgO	-	4,8 Ma.-%
ZnO	-	1,2 Ma.-%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	-	0,5 Ma.-%
CeO <sub>2</sub>	-	0,3 Ma.-%
TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,3 Ma.-%.

**[0046]** Die Transformationstemperatur des neuen Glases betrug 770°C und die Erweichungstemperatur lag bei 972°C. Der Fiberising Point als  $\log \eta=3$  definiert ( $\eta$ -Viskosität in dPas) lag bei ca. 1400°C. Die aus der Schmelze gezogenen und mit der erfindungsgemäßen Sizing beschichteten Rovingfasern, wiesen eine Zugfestigkeit der Enzelfilamente von 4000 MPa auf.

**[0047]** Bei den Untersuchungen der neuen Faserart hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die aus der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung hergestellten Fasern im Vergleich mit den allgemein bekannten Hochtemperaturfasern, wie z. B. R-, ECR-, Advantex-Glasfasern, ein hervorragendes Zugdehnungsverhalten aufweisen.

**[0048]** Die Dehnung der erfindungsgemäßen Fasern betrug 5%.

**[0049]** Die aus diesem Glas hergestellten Fasern müssen mit einer speziellen Schlichte (Sizing) versehen werden, damit ihre sehr guten physikalisch-chemische Eigenschaften im Verbund mit Harz (Composites) besonders gut ausgeprägt sind. Nur die mit der Polymermatrix kompatiblen Glasfasern gewährleisten hervorragende physikalischchemische Eigenschaften des verstärkten Kunststoffes (GFK).

**[0050]** In zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, dass die sehr gute mechanische Eigenschaften der Fasern und der daraus hergestellten Composites besonders gut ausgeprägt sind, wenn die erfindungsgemäßen Fasern mit einer Schlichte, bestehend aus: zur Herstellung von Rovingfasern bestehend aus:

a)	2,0–4,0 Ma.-%	Polyvinylacetat-Ethylencopolymer
b)	0,3–0,7 Ma.-%	Polyamidoamid
c)	0,1–0,3 Ma.-%	Polyvinylalkohol-Polyether-Mischung
d)	0,1–0,3 Ma.-%	Polyolefinwachs
e)	0,4–0,7 Ma.-%	Haftvermittler und
f)	Wasser als Rest auf 100 Ma.-% versehen werden.	

**[0051]** Diese Eigenschaften sind insbesondere:

Bezüglich der Faser:	Zugfestigkeit:	4000 MPa
	Dehnung:	5% (+/- 0,2%)
	Zugfestigkeitsverlust nach 24 h bei 600°C:	50%
	E-Modul:	84 MPa

**[0052]** Bezüglich des Composites mit Polyester:

Zugfestigkeit im Vergleich mit E-Glas:	ca. + 10%
Nach 3 Tagen Exposition im siedenden Wasser im Vergleich mit E-Glas:	ca. + 6%.

**[0053]** Die damit beschichteten Glasfasern zeichnet hervorragende Integrität, Elastizität und eine im Vergleich mit ähnlichen Fasertypen wie z. B. R- oder Advantex®-Glas sehr gute Zugfestigkeit (ca. 4000 MPa) und hervorragende Dehnung (5%) aus. Im Webprozess gewährleisten die neuen Fasern eine ausgezeichnete Schiebefestigkeit und Verschneidbarkeit der Kett- und Schussfäden.

**[0054]** Durch eine besonders gute Kompatibilität, weisen die mit diesen Fasern hergestellten Verbundwerkstoffe ausgezeichnete Festigkeiten auf.

**[0055]** Für Epoxidharzsysteme (Epoxidharzmatrix) kann zur Beschichtung der Glasfasern ein Sizing (PF1) mit folgender chemischen Zusammensetzung angewendet werden:

Sizing PF1

1.)	CH <sub>3</sub> COOH (60%)	-	0,25 Ma.-%
2.)	Appretan 3588 (55%)	-	3,00 Ma.-%
3.)	Albosize GL (12,5%)	-	1,60 Ma.-%
4.)	Arkofil CS (20%)	-	1,00 Ma.-%
5.)	Polypropylenwachs PP-W (30%)	-	0,40 Ma.-%
6.)	A1100	-	0,50 Ma.-%
7.)	Wasser	-	93,25 Ma.-%

**[0056]** Der Mixvorgang für die Schlichte ist wie folgt:

Verfahrensweise – Mixvorgang 100 kg

- 1.) 60 kg Wasser + 240 g Essigsäure [CH<sub>3</sub>COOH (60%)] werden vorgelegt.
- 2.) 0,5 kg γ-Aminopropyltriethoxysilan (A-1100) wird mit 5,0 kg entionisiertem Wasser + 10 g [CH<sub>3</sub>COOH (60%)] hydrolysiert. Die Hydrolysedauer beträgt ca. 15 min.
- 3.) Zugabe der Hydrolysatlösung A-1100.
- 4.) 3,0 kg Vinylacetatethylencopolymer [Appretan 3588 (55%)], aufgerührt mit 10 kg Wasser, wird dem Ansatz zugegeben.
- 5.) 1,6 kg Polyamidoamid [Albosize GL (12,5%)] wird dem Ansatz zugesetzt.
- 6.) 1,0 kg Polyvinylalkohol-Polyether [Arkofil CS (20%)] wird mit 6,0 kg Wasser verdünnt und dem Ansatz zugegeben.
- 7.) 0,4 kg Polypropylenwachsdispersion PP-W (30%) wird dem Ansatz zugesetzt.
- 8.) Zugabe der restlichen Wassermenge (12,25 kg) + 1–2 g des Entschäumers (Surfynol 440).
- 9.) Rühren der Schlichte und pH-Wertbestimmung.

**[0057]** Für ungesättigte Polyesterharze kommt beispielsweise eine Schlichte (PF12) mit folgender Zusammensetzung zum Einsatz:

## Sizing PF12

1.)	CH <sub>3</sub> COOH (60%)	-	0,20 Ma.-%
2.)	Appretan 3588 (55%)	-	2,80 Ma.-%
3.)	Albosize GL (12,5%)	-	2,00 Ma.-%
4.)	Arkofil CS20 (20%)	-	2,00 Ma.-%
5.)	Wachs Michem 42035 (35%)	-	0,30 Ma.-%
6.)	A 174	-	0,50 Ma.-%
7.)	Wasser	-	92,20 Ma.-%.

**[0058]** Der Mixvorgang für die Schlichte ist wie folgt:

## Verfahrensweise – Mixvorgang 100 kg

1. 55 kg Wasser + 180 g CH<sub>3</sub>COOH (60%) werden vorgelegt.
2. 0,5 kg  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (A 174) + 20 g CH<sub>3</sub>COOH (60%) wird mit 3,5 kg heißem entionisiertem Wasser hydrolysiert. Die Hydrolysedauer beträgt ca. 20 min.
3. Zugabe der Hydrolysatlösung A 174.
4. 2,8 kg Polyvinylacetat-Ethylen-Dispersion (Appretan 3588 – 55%) aufgerührt mit 10 kg Wasser wird dem Ansatz zugegeben.
5. 2,0 kg Polyvinylalkohol-Polyether (Arkofil CS20-20%) wird dem Ansatz zugesetzt.
6. 2,0 kg Polyamidoamid (Albosize) wird dem Ansatz zugesetzt.
7. 0,3 kg Polyolefinwachs (Michem 42035) wird dem Ansatz zugegeben.
8. Zugabe der restlichen Wassermenge (23,7 kg) + ca. 1 g Entschäumers [Surfynol 440].
9. Rühren der Schlichte und pH-Wertbestimmung.

**[0059]** Die Schichten dessen Festkörperkonzentration bei ca. 2,8 Ma.-% liegt, gewährleisten eine sehr gute Faserbenetzung durch die Verbesserung der Affinität zur Kunststoffmatrix und tragen damit entscheidend zu sehr guten Festigkeit des Endproduktes (Composites) bei.

## Beispiel 2

**[0060]** Im Labor wurde ein Glas mit folgender Zusammensetzung erschmolzen:

SiO <sub>2</sub>	-	65,0 Ma.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15,6 Ma.-%
TiO <sub>2</sub>	-	1,0 Ma.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1 Ma.-%
CaO	-	11,0 Ma.-%
MgO	-	5,0 Ma.-%
ZnO	-	1,0 Ma.-%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	-	0,5 Ma.-%
CeO <sub>2</sub>	-	0,4 Ma.-%
TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,4 Ma.-%.

**[0061]** Die wichtigsten Fix-Punkte des o/a erfindungsgemäßen Glases betragen:

Transformationstemperatur	768°C
Erweichungstemperatur	970°C
Fiberisingtemperatur	1400°C.

Fiberising Point (log  $\eta=3$ ) = Fiberisingtemperatur = Zerfaserungstemperatur

**[0062]** Die hydrolytische Beständigkeit des Glases beträgt 0,03 cm<sup>3</sup> 0,01 N HCl und liegt in der Klasse 2. Auch die Säurebeständigkeit (mit einer Abtragung von weniger als 0,7 mg/dm<sup>2</sup>) des Glases liegt in der Klasse 1. Die Lagerbeständigkeit (mit einem Masseverlust von 102 mg/dm<sup>2</sup>) entspricht der Klasse 2. Die aus diesem Glas gezogenen Filamente mit einem Durchmesser von 10  $\mu$ m weisen eine Zugfestigkeit von 3800 MPa auf. Die bei dem Zugversuch ermittelte Dehnung lag bei 5%.

**[0063]** Die Filamente wurden mit Schlichte PF1 beschichtet.

## Beispiel 3

**[0064]** In einer Laborschmelzvorrichtung wurde ein erfindungsgemäßes Glas mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

SiO <sub>2</sub>	-	64,2 Ma.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16,2 Ma.-%
TiO <sub>2</sub>	-	1,0 Ma.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1 Ma.-%
CaO	-	11,6 Ma.-%
MgO	-	4,6 Ma.-%
ZnO	-	1,2 Ma.-%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O	-	0,5 Ma.-%
CeO <sub>2</sub>	-	0,3 Ma.-%
TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,3 Ma.-%.

**[0065]** Das Glas weist folgende Fix-Punkte auf:

Transformationstemperatur	775°C
Erweichungstemperatur	975°C
Fiberisingtemperatur	1390°C.

**[0066]** Die hydrolytische Beständigkeit des Glases beträgt 0,05 cm<sup>3</sup> 0,01 N HCl und liegt in der Klasse 1 (gemäß DIN ISO 719). Auch die Säurebeständigkeit (mit einem Wert von weniger als 0,7 mg/dm<sup>2</sup> bzw. mit einer Alkaliabgabe von 10 mg/dm<sup>2</sup>) liegt in der Klasse 1. Die ermittelte Laugenbeständigkeit qualifiziert das Glas in die Beständigkeitsklasse 2 (Massenverlust = 100 mg/dm<sup>2</sup>).

**[0067]** Aus dem erfindungsgemäßen Glas wurden Glasfasern gezogen und während des Ziehvorganges beschichtet. Als Schlichte wurde PF12 eingesetzt.

**[0068]** Der Faserdurchmesser betrug 10 µm. Die ermittelte Zugfestigkeit der Einzelfilamente lag bei 4200 MPa. Die Dehnung betrug 5,0%.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 3876481 [0004]
- US 3847627 [0004]
- US 2334961 [0004]
- US 2571074 [0004]
- US 4026715 [0004]
- US 3929497 [0004]
- US 5702498 [0004]
- EP 0761619 A1 [0004]
- US 4199364 [0004]
- US 3095311 [0004]
- DE 69607614 T2 [0007]
- US 5789329 [0009]
- WO 02/042233 A3 [0010]
- US 5591791 [0010]
- US 2-680077 [0010]
- US 3284216 [0010]
- US 4529467 [0010]
- US 3849178 [0010]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN ISO 719 [0066]

## Patentansprüche

1. Thermischbeständige Glasfasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese zumindest

62,0 bis 66,0 Ma.-%	-	SiO <sub>2</sub>
14,0 bis 16,4 Ma.-%	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,8 bis 1,2 Ma.-%	-	TiO <sub>2</sub>
10,0 bis 12,0 Ma.-%	-	CaO
4,0 bis 6,0 Ma.-%	-	MgO
0,8 bis 1,5 Ma.-%	-	ZnO
0,2 bis 0,6 Ma.-%	-	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O
0,2 bis 0,5 Ma.-%	-	CeO <sub>2</sub>
unter 0,5 Ma.-%	-	TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

enthalten, wobei die Summe aller Bestandteile der Glasfaser 100 Ma.-% ergibt.

2. Glasfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese weniger als 16,5 Mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten.

3. Glasfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus

64,6 Ma.-%	-	SiO <sub>2</sub>
16,0 Ma.-%	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,0 Ma.-%	-	TiO <sub>2</sub>
0,1 Ma.-%	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11,2 Ma.-%	-	CaO
4,8 Ma.-%	-	MgO
1,2 Ma.-%	-	ZnO
0,5 Ma.-%	-	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Li <sub>2</sub> O
0,3 Ma.-%	-	CeO <sub>2</sub>
0,3 Ma.-%	-	TeO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

bestehen.

4. Glasfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis CeO<sub>2</sub> zu TeO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:1 beträgt.

5. Glasfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie ZnO, Li<sub>2</sub>O und CeO<sub>2</sub> enthalten.

6. Glasfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Massenverhältnis ZnO zu CeO<sub>2</sub> im Bereich 2:1 bis 6:1 liegt (ZnO:CeO<sub>2</sub> = 2:1 bis 6:1).

7. Glasfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Li<sub>2</sub>O unter 0,25 Ma.-% liegt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Glasfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese Glasfasern zumindest durch Beschichten der Textilglasfasern mit einem wässrigen Sizing, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, und nachfolgender thermischer Behandlung hergestellt werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Sizing durch einen Applikator, insbesondere eine Galette oder einen Kissenapplikator, auf die Glasoberfläche aufgebracht wird und die nachfolgende thermische Behandlung nach einer Relaxationszeit von zumindest 24 Stunden in einem Kammertrockner oder in einem Hochfrequenzdörrer erfolgt.

10. Verfahren zum Beschichten einer Glasfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasfaser mit einer wässrigen Schlichte, die einen Festkörperanteil von 2,0 bis 3,0 Ma.-% enthält, bestehend aus:

- |    |   |                                     |
|----|---|-------------------------------------|
| a) | 2,0–4,0 Ma.-%                                     | Polyvinylacetat-Ethylencopolymer    |
| b) | 0,3–0,7 Ma.-%                                     | Polyamidoamid                       |
| c) | 0,1–0,3 Ma.-%                                     | Polyvinylalkohol-Polyether-Mischung |
| d) | 0,1–0,3 Ma.-%                                     | Polyolefinwachs                     |
| e) | 0,4–0,7 Ma.-%                                     | Haftvermittler und                  |
| f) | Wasser als Rest auf 100 Ma.-%, beschlichtet wird. |                                     |

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Beschlichten der Textilglasfasern mit einem wässrigen Sizing nachfolgend eine thermische Behandlung erfolgt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in einem Kammertrockner oder in einem Hochfrequenzrockner bei Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 180°C erfolgt.

13. Glasfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit einer wässrigen Schlichte, die einen Festkörperanteil von 2,0 bis 3,0 Ma.-% enthält, bestehend aus:

- |    |                               |                                     |
|----|-------------------------------|-------------------------------------|
| a) | 2,0–4,0 Ma.-%                 | Polyvinylacetat-Ethylencopolymer    |
| b) | 0,3–0,7 Ma.-%                 | Polyamidoamid                       |
| c) | 0,1–0,3 Ma.-%                 | Polyvinylalkohol-Polyether-Mischung |
| d) | 0,1–0,3 Ma.-%                 | Polyolefinwachs                     |
| e) | 0,4–0,7 Ma.-%                 | Haftvermittler und                  |
| g) | Wasser als Rest auf 100 Ma.-% |                                     |

beschlichtet sind.

14. Glasfasern gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschlichten durch ein Verfahren gemäß Anspruch 11 erfolgt.

15. Glasfasern nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Glühverlust (LOI) von 0,2 bis 0,8 Ma.-% aufweisen.

16. Glasfasern nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass diese zumindest folgende chemische Beständigkeit aufweisen:

Hydrolytische Beständigkeit	K1.1 (< 0,1 cm <sup>3</sup> 0,01 N HCl)
Säurebeständigkeit	K1.1 (< 0,7 mg/dm <sup>2</sup> )
Laugenbeständigkeit	≤ K1.2 (< 175 mg/dm <sup>2</sup> ).

17. Verwendung der Glasfasern nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16 als Roving oder Garn bzw. Zwirn, die hergestellt worden sind durch Beschlichten der Textilglasfasern mit einem wässrigen Sizing, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, und nachfolgender thermischer Behandlung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen