

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 553 493 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92122078.6**

51 Int. Cl.⁵: **B65H 75/18, D06M 15/643**

22 Anmeldetag: **28.12.92**

30 Priorität: **10.01.92 DE 4200445**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.93 Patentblatt 93/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)
Anmelder: **BAYER ANTWERPEN N.V.**
Haven 507, Scheldelaan 420
B-2040 Antwerpen(BE)

72 Erfinder: **Audenaert, Raymond, Dr.**
Polderstraat 24
B-9220 Hamme(BE)
Erfinder: **Eversheim, Hubertus**
Altenberger Strasse 18
W-5632 Wermelskirchen(DE)
Erfinder: **Schlitte, Sabine, Dr.**
Wiedstrasse 2
W-4047 Dormagen(DE)

54 **Beschichtete Hülsen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung bei der Verarbeitung von Glasfasern.**

57 Die Erfindung betrifft speziell beschichtete Hülsen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Glasfasern.

EP 0 553 493 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft speziell beschichtete Hülzen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Glasfasern.

Bei der Herstellung von Glasfasern werden die Glasfasern normalerweise, nachdem sie aus dem sogenannten Bushing gezogen worden sind, auf sogenannte Hülzen aufgewickelt. Diese aufgewickelten Glasfasern werden anschließend gemeinsam mit der Hülse, dem sogenannten Cake, getrocknet. Nach dem Trocknungsprozeß wird die Hülse entfernt, indem sie seitlich aus dem sogenannten Cake herausgezogen wird. Die gewickelte Glasfaser wird anschließend weiter verarbeitet. Die Hülzen bestehen aus verstärktem oder unverstärktem Papier bzw. aus verstärktem oder unverstärktem Kunststoff und sind unbeschichtet oder teilweise mit Polyurethanen beschichtet.

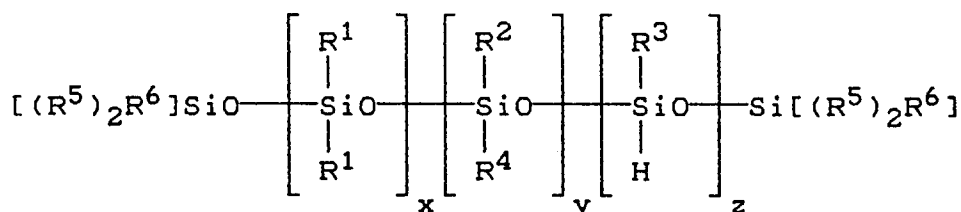
Bei dem seitlichen Herausziehen der Hülse aus dem Cake wurde bisher immer ein Teil der aufgewickelten Glasfaser mit herausgezogen, der dann der weiteren Verarbeitung nicht mehr zur Verfügung stand und als Abfall die Ausbeute abgewickelter Glasfaser stark vermindern konnte.

Aufgabe war es daher ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem der oben bezeichnete Glasabfall nicht mehr anfällt.

Diese Aufgabe konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie durch die zur Verfügungstellung der neuen erfindungsgemäßen Hülzen gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Hülzen, auf die die Glasfaser bei ihrer Herstellung aufgewickelt wird und die sich dadurch auszeichnen, daß sie mit Siliconölen und/oder -harzen beschichtet worden sind.

Bevorzugt werden dabei Siliconöle der folgenden Formel eingesetzt



wobei in der allgemeinen Formel

$x = 0$ bis 500,

$y = 5$ bis 500,

$z = 5$ bis 500,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^5 unabhängig voneinander für einen gesättigten und/oder ungesättigten, gegebenenfalls auch verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, R^4 für einen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen steht, R^6 für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls auch verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder für H steht und

wobei von der Anzahl der an Si gebundenen Reste jeweils mindestens 3 % R^4 und H sind.

Vorzugsweise stehen die Reste $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^5 für Methylgruppen.

Die Hülzen, die mit Siliconölen beschichtet sind, bei denen

$x = 0$ bis 100,

$y = 5$ bis 100,

$z = 5$ bis 100

sind, wobei $x + y + z = 25$ bis 300 ist

und von der Anzahl der an Si gebundenen Reste mindestens 3 % R^4 und mindestens 10 % H sind, sind besonders bevorzugt.

Siliconöle der obengenannten allgemeinen Formel mit

$x = 0$,

$y = 5$ bis 50,

$z = 5$ bis 60,

wobei $y + z$ größer 25 ist und von der Anzahl der an Si gebundenen Reste mindestens 10 % R^4 und mindestens 30 % H sind,

werden vorzugsweise eingesetzt.

Die Hülzen sind bevorzugt mit Siliconölen der obengenannten allgemeinen Formel beschichtet, in denen R^4 für einen Dodecyl- und/oder Tetradecylrest steht.

Die erfindungsgemäßen Hülsen weisen bevorzugt eine Schicht aus Siliconharzen auf, die folgender Formel genügen



wobei

a = 1,0 bis 2,0

b + c = 0,1 bis 1,7

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder ein Phenylrest bedeutet und

R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hülsen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) das Siliconöl oder das Siliconharz in Mengen zwischen 5 und 100 g/m², vorzugsweise zwischen 10 und 70 g/m² auf die Hülse appliziert wird, wobei bei der Verwendung von Siliconharz diesen vorher ein üblicher Katalysator in Mengen von 100 bis 5000 ppm zugesetzt wird, und

b) die so behandelte Hülse unter Luftzutritt im Ofen bei Temperaturen zwischen 60° und 120° C über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 2 Stunden getrocknet wird.

Das Siliconöl bzw. -harz wird in geeigneter Weise, d.h. z.B. durch Walzenlackierung, Tauchen oder Spritzauftrag, auf die Hülse appliziert. Werden Siliconharze verwendet, wird diesen als Katalysatoren Salze von Zinn, Eisen, Titan, Blei oder Aluminium einzeln oder im Gemisch zugesetzt, damit die Harze mit der Hülse vernetzen können. Bevorzugt werden als Katalysatoren Titantetrabutylat und/oder Dibutylzinndilaurat verwendet.

Die erfindungsgemäßen Hülsen werden bei der Aufwicklung von Glasfasern verwendet.

Die Erfindung soll anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert werden.

Bei der Verwendung der bisherigen Hülsen bei der Aufwicklung verschiedener Glasfasern wurde beim Herausziehen der Hülse aus dem sogenannten Cake die aufgewickelte Glasfaser zu einem großen Teil mit herausgezogen (siehe Tabelle 1). Diese mit der Hülse herausgezogene Glasfaser geht dem weiteren Prozeß bzw. der weiteren Verarbeitung verloren und mindert daher in erheblichem Maße die Ausbeute.

Die bisher verwendeten Hülsen wurden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt und ebenfalls bei der Aufwicklung verschiedener Glasfasern eingesetzt. Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, konnten die erfindungsgemäßen Hülsen fast ohne Verlust an Glasfasern aus dem sogenannten Cake herausgezogen werden. Damit ist der Verlust an Glasfasern bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Hülsen erheblich geringer als bei der Verwendung der bekannten Hülsen.

Beispiel 1

Ein methoxyfunktionelles Methyl-Phenyl-Siliconharz folgender Zusammensetzung

36 Mol-% PhSiO_{3/2}

64 Mol-% Me₂SiO

und ca. 17 Gew.-% Methoxygruppen

katalysiert mit 2000 ppm Titantetrabutylat und 2000 ppm Dibutylzinndilaurat

wird in einer Menge von 50 g/m² auf eine kommerziell erhältliche Hülse aufgetragen. Danach wird bei 80° C und 30 Minuten getrocknet.

Auf diese Hülse wird die Glasfaser aufgewickelt und der so erhaltene Cake getrocknet. Anschließend wird die Glasfaser von der Hülse befreit, indem die Hülse seitlich aus dem Cake herausgezogen wird. Die Hülse kann anschließend wieder verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Hülse konnte mit einem nur geringen Verlust an Glasfaser entfernt werden.

Beispiel 2

Ein methoxyfunktionelles Methyl-Alkyl-Siliconharz folgender Zusammensetzung

18 Mol-% Me(Alk)SiO_{2/2} (Alk = C₁₂-C₁₄-Alkyl)

82 Mol-% MeSiO_{3/2}

und ca. 20 Gew.-% Methoxygruppen

katalysiert mit 2000 ppm Titantetrabutylat und 2000 ppm Dibutylzinndilaurat

wird wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Die Hülse wird entsprechend Beispiel 1 eingesetzt.

Beim Entfernen der Hülse aus dem Cake ging fast keine Glasfaser verloren.

Beispiel 3

Ein teilalkyliertes Si-H-funktionelles Siliconöl der Zusammensetzung

$R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 = CH_3$

5 $R^4 = C_{12} \text{ bis } C_{14}\text{-Alkyl und } x = 0, y = 10, z = 20$

wird in einer Menge von 50 g/m^2 auf eine kommerziell erhältliche Hülse aufgetragen.

Die Hülse wird danach bei 80°C 30 Minuten lang getrocknet.

Auf diese Hülse wird die Glasfaser aufgewickelt und der so erhaltene Cake getrocknet.

Beim Trennen der Hülse vom Cake ging fast keine Glasfaser verloren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

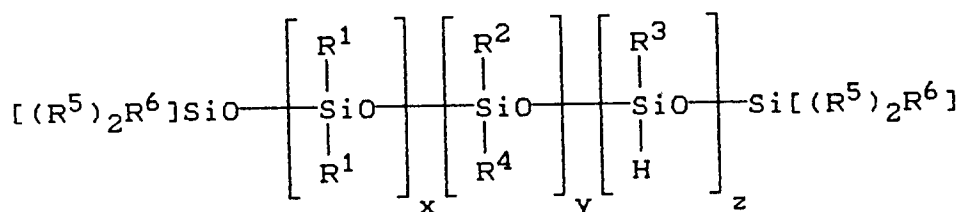
Tabelle 1

Zyklus (Wiederverwendung derselben Hülse)	Stand der Technik	Glasabfall in [g] (Mittelwert aus 5 Cakes)		
		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
1	17,6	0	0	0
2	16,6	0,6	7	1
3	29	5,8	2	3,2
4	57	6	8	6
5	62	7	2	1
6	83	19	3	9
7	84	24	6,6	4
8	83	25	4	6,6
9	84	37	9	9
10	116	37	4	4

55 Patentansprüche

1. Hülsen für die Aufwicklung von Glasfasern bei deren Herstellung, dadurch gekennzeichnet, daß diese Hülsen mit Siliconölen und/oder Harzen beschichtet sind.

2. Hülsen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliconöle der folgenden Formel genügen



wobei in der allgemeinen Formel

x = 0 bis 500,

y = 5 bis 500,

z = 5 bis 500,

R¹, R², R³ und R⁵ unabhängig voneinander für einen gesättigten und/oder ungesättigten, gegebenenfalls auch verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R⁴ für einen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen steht,

R⁶ für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls auch verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder für H steht und

wobei von der Anzahl der an Si gebundenen Reste jeweils mindestens 3 % R⁴ und H sind.

3. Hülsen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R¹, R², R³ und R⁵ für Methylgruppen stehen.

4. Hülsen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

x = 0 bis 100,

y = 5 bis 100,

z = 5 bis 100

wobei x + y + z = 25 bis 300

und von der Anzahl der an Si gebundenen Reste mindestens 3 % R⁴ und mindestens 10 % H sind.

5. Hülsen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

x = 0,

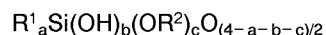
y = 5 bis 50,

z = 5 bis 60,

wobei y + z größer 25 ist und von der Anzahl der an Si gebundenen Reste mindestens 10 % R⁴ und mindestens 30 % H sind.

6. Hülsen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R⁴ für einen Dodecyl- und/oder Tetradecylrest steht.

7. Hülsen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliconharze folgende Formel aufweisen



wobei

a = 1,0 bis 2,0

b + c = 0,1 bis 1,7

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder ein Phenylrest bedeutet und

R² einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt,

8. Verfahren zur Herstellung der Hülsen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
a) das Siliconöl oder das Siliconharz in Mengen zwischen 5 und 100 g/m², vorzugsweise 10 und 70 g/m² auf die Hülse appliziert wird, wobei bei der Verwendung von Siliconharz diesem vorher ein üblicher Katalysator in Mengen von 100 bis 5000 ppm zugesetzt wird,

b) die so behandelte Hülse unter Luftzutritt im Ofen bei Temperaturen zwischen 60° und 120° C über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 2 Stunden getrocknet wird.

- 9.** Verwendung der Hülsen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 bei der Aufwicklung von Glasfasern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 2078

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	WPIL, FILE SUPPLIER, DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON, GB.; AN=78-48316A & JP-A-53 058 034 (TEIJIN KK) 25-05-1978 * das ganze Dokument *	1-9	B65H75/18 D06M15/643
A	US-A-4 763 785 (BRADLEY ET AL.) * Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 40; Ansprüche 1,2,5 *	1-9	
A	WO-A-9 010 244 (HUGHES AIRCRAFT COMPANY) * Seite 6, Zeile 1-25; Ansprüche * * Seite 2, Zeile 30 - Zeile 33 *	1-9	
A	WPIL, FILE SUPPLIER, DERWENT PUBLICATIONS LTD., LONDON, GB.; AN=91-112021 & JP-A-3 051 374 (KANEBO KK) 05-03-1991 * Zusammenfassung *	1	
A	EP-A-0 356 827 (BAYER AG.) * das ganze Dokument *	1-6	
A	DE-A-1 801 325 (MIDLAND SILICONES LTD.) * das ganze Dokument *	1-9	
A	DE-A-2 751 803 (TH. GOLDSCHMIDT AG.) * das ganze Dokument *	1,7-9	
A	FR-A-2 291 253 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * Ansprüche *	1-6,8,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 MAI 1993	Prüfer BLAS V.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			