

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 280**

51 Int. Cl.:
C03C 25/26 (2006.01)
C03C 25/32 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06778976 .8**
96 Fecha de presentación: **27.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1902002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Hilos de refuerzo y materiales compuestos que tienen una resistencia al fuego mejorada**

30 Prioridad:
06.07.2005 FR 0552072

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
OCV Intellectual Capital, LLC
One Owens Corning Parkway
Toledo, OH 43569, US

72 Inventor/es:
GASCA, Jean-Philippe;
CHIVAS, Carine;
BERGERET, Anne y
LOPEZ-CUESTA, José-Marie

74 Agente/Representante:
Veiga Serrano, Mikel

ES 2 383 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hilos de refuerzo y materiales compuestos que tienen una resistencia al fuego mejorada

5 Sector de la técnica

10 La presente invención se refiere a hilos (o fibras) adecuados para reforzar materias orgánicas y/o inorgánicas, así como los productos reforzados (o materiales compuestos) obtenidos, teniendo estos hilos de refuerzo y estos materiales compuestos una resistencia al fuego mejorada. La presente invención se refiere también a la composición utilizada para revestir estos hilos y al procedimiento de fabricación de estos hilos.

15 La presente invención trata en particular de hilos de vidrio de refuerzo, susceptibles de obtenerse mediante estiraje mecánico a gran velocidad (hasta de algunas decenas de metros por segundo) de hebras de vidrio fundido que fluyen por orificios dispuestos en la base de hilera(s). Estas hebras se estiran en forma de filamentos, que se revisten, antes de su reunión en hilos, de una composición, denominada de ensimaje, destinada concretamente a proteger los hilos de la abrasión, a permitir la asociación de los hilos con la matriz (materia(s) orgánica(s) y/o materia(s) inorgánica(s)) que va a reforzarse, etc.

20 Estado de la técnica

25 Aunque los hilos de vidrio presentan propiedades notables que se encuentran en los productos compuestos realizados, tienen en cambio un efecto negativo en lo que se refiere a la resistencia al fuego de estos materiales compuestos facilitando, dado el caso, la propagación del fuego en el seno de dichos materiales compuestos. Los agentes ignífugantes clásicos insertados en la matriz no permiten suprimir verdaderamente este efecto ya que los valores de resistencia al fuego logrados en este caso siguen siendo insuficientes, en particular inferiores al nivel logrado en ausencia de hilos de refuerzo.

30 La presente invención ha intentado resolver este problema y ha descubierto que la adición a la composición de ensimaje de un componente que no es forzosamente por sí mismo un agente ignífugante reconocido sino que actúa en la superficie de contacto matriz/hilos en el seno de los materiales compuestos realizados, que repele así la inflamación o que acelera la autoextinción, mejora la resistencia al fuego del material compuesto sin perjudicar, por otro lado, sus propiedades (concretamente mecánicas) o la puesta en práctica de hilos de refuerzo.

35 Objeto de la invención

40 La presente invención tiene por tanto por objeto en primer lugar los hilos de refuerzo, revestidos mediante una composición de ensimaje caracterizada porque comprende al menos un aditivo adecuado para actuar en (o modificar) la superficie de contacto matriz/hilos de modo que se mejore la resistencia al fuego del material compuesto matriz/hilos de refuerzo, concretamente repeliendo la inflamación y/o acelerando la autoextinción, sin perjudicar, sin embargo, las propiedades mecánicas del material compuesto o la puesta en práctica de hilos.

45 El retardo de la inflamación y/o la aceleración de la autoextinción tiene lugar a consecuencia de al menos un fenómeno que se produce esencialmente en la superficie de contacto matriz/hilos y que conduce preferentemente a la disminución de la transferencia térmica en la superficie de contacto, concretamente mediante la formación de una capa carbonosa, siendo el aditivo por ejemplo un donador de carbono o actuando como oxidante que escinde las cadenas de la matriz a la superficie de contacto y favoreciendo la reticulación, o interaccionando con un retardante de la llama de la matriz, etc., sin que pueda relacionarse mediante cualquier teoría con estos diferentes modos de acción posibles.

50 El o los aditivos adecuados para modificar la superficie de contacto matriz/hilos de modo que se mejore la resistencia al fuego del material compuesto matriz/hilos (sin perjudicar, sin embargo, las propiedades mecánicas o la puesta en práctica) pueden elegirse concretamente entre:

- 55 - los nitratos, tales como nitrato de potasio (KNO_3) o nitrato de guanidina;
- un alcohol elegido entre dipentaeritritol, tripentaeritritol, pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado, pentaeritritol etoxilado/propoxilado o sorbitol (o D-glucitol); y
- 60 - los derivados de fósforo o de ácido fosfórico, los compuestos de organofósforo, los fosfatos de éster cíclico o los organofosfinatos, tales como polifosfato de amonio, fosfato de guanidina, 1,2,3-dioxafosforinano o pirofosfato de amonio,

65 eligiéndose preferiblemente este/estos aditivo(s) preferentemente entre los nitratos tales como nitrato de potasio (KNO_3) o nitrato de guanidina (siendo el nitrato preferido, nitrato de potasio), y/o entre los alcoholes (y sus derivados) de tipo sorbitol o derivados de pentaeritritol, preferiblemente (concretamente, cuando los hilos de refuerzo están

destinados a cortarse) entre pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado, pentaeritritol etoxilado/propoxilado y sorbitol, y de modo particularmente preferido entre pentaeritritol etoxilado y sorbitol.

5 Los aditivos elegidos según la invención normalmente no forman parte de productos clasificados habitualmente como ignífugantes, y no tendrían por ejemplo ningún efecto contra el fuego si estuviesen incorporados, en particular solos y en la misma tasa, en el mismo seno de la matriz en vez de sobre los hilos. Tal como se indicó anteriormente, su acción se ejerce esencialmente en la superficie de contacto de la matriz y del hilo (en particular, en la superficie de contacto ensimaje/(hilo y/o matriz)), pudiendo interactuar este/estos compuesto(s) dado el caso, al nivel de
10 dicha superficie de contacto, con la matriz y/o el/los retardante(s) de la llama de la matriz y/o con otros componentes del ensimaje.

Ha de observarse que la composición según la invención está exenta ventajosamente de fósforo rojo, de óxido de antimonio y de compuestos halogenados, siendo estos últimos, por otro lado, perjudiciales para el medio ambiente.

15 Preferiblemente, el/los aditivo(s) adecuado(s) para modificar la superficie de contacto matriz/hilos según la invención es/son soluble(s), dispersable(s) o emulsionable(s) en agua y/o en (el resto de) la composición. Siendo generalmente la composición según la invención una composición acuosa, el extracto seco de la composición está comprendido preferentemente en este caso entre el 1 y el 20% en peso de la composición (comprendiendo la composición entre el 80 y el 99% en peso de agua), concretamente entre el 2 y el 10% en peso. En otros modos de
20 realización, la composición según la invención puede estar desprovista de agua o comprender otros disolventes.

La tasa de aditivo(s) adecuado(s) para modificar la superficie de contacto matriz/hilos según la invención está comprendida generalmente entre el 1 y el 60%, y preferiblemente entre el 2 y el 40%, en peso del extracto seco de la composición.

25 La composición (preferentemente de ensimaje) también puede contener al menos un agente de acoplamiento, que permite generalmente acoplar los hilos de refuerzo (en particular, de vidrio) a la matriz que va a reforzarse. Este agente de acoplamiento puede elegirse concretamente entre los silanos, los titanatos y los zirconatos, y se elige preferentemente entre los silanos (en particular, entre los aminosilanos, los epoxisilanos, etc.). La tasa de agente(s) de acoplamiento está comprendida entonces preferentemente entre el 1 y el 50% en peso, ventajosamente entre el 2 y el 20% en peso, y de modo particularmente preferido entre el 5 y el 15% en peso del extracto seco de la
30 composición.

35 La composición también puede contener al menos un agente adhesivo (filmógeno), actuando este agente, generalmente, sobre la capacidad de puesta en práctica del hilo (rigidez, cohesión entre filamentos, etc.), eligiéndose este agente, por ejemplo, entre los poliuretanos, las resinas de epóxido, los copolímeros acrílicos, los poli(acetatos de vinilo) y las emulsiones poliolefinicas, estando comprendida la tasa de agente(s) adhesivo(s) dado el caso (cuando está(n) presente(s)) entre el 10 y el 90%, y preferiblemente entre el 20 y el 80%, en peso del extracto seco de la composición. Preferiblemente, la composición comprende al menos un agente adhesivo
40 adecuado para fijar el aditivo según la invención a la superficie del hilo para que permanezca en la superficie de contacto hilo/matriz, estando ventajosamente este agente en forma de un poliuretano y eligiéndose en particular poco soluble en la matriz o no difundiendo (mucho) a la superficie de contacto. Puede tratarse, por ejemplo, de un poliuretano destinado a reticularse tras la deposición de la composición sobre el hilo (por ejemplo, durante una operación de secado), siendo este poliuretano de auroreticulación (en particular, comprendiendo funciones
45 susceptibles de reticularse tales como grupos isocianatos en el mismo seno de la cadena del polímero) o mezclándose con un agente de reticulación (que representa, por ejemplo, del orden del 2 al 50% en peso de la mezcla de poliuretano/agente de reticulación) tal como un poliisocianato o una policarodiimida, estando bloqueadas eventualmente estas funciones de reticulación por un agente de bloqueo (que puede desbloquearse, por ejemplo, mediante tratamiento térmico) tal como caprolactama u oxima de butanona.

50 Dado el caso, pueden utilizarse varios agentes adhesivos (en particular, poliuretanos) diferentes o un mismo agente adhesivo que cumple varias funciones, por ejemplo puede utilizarse al menos un agente adhesivo que favorece concretamente la obtención de buenas propiedades mecánicas (y/o que permite dado el caso el mantenimiento del aditivo, y eventualmente de otros componentes, sobre el hilo, tal como se observó anteriormente), y eventualmente
55 al menos otro agente adhesivo adecuado para garantizar la protección y/o que facilita la puesta en práctica del hilo de refuerzo.

La composición (en particular, de ensimaje) según la invención puede comprender finalmente al menos otro agente habitual (generalmente hasta el 20% en peso de su extracto seco), eligiéndose este agente, por ejemplo, entre los lubricantes (por ejemplo, un éster de alcohol graso etoxilado), los emulsionantes o tensioactivos (por ejemplo, alcohol estearílico con 20 moles de óxido de etileno), los antiestáticos, los antiespumantes, los agentes humectantes, los agentes textiles, etc.

60 Tal como ya se ha mencionado, la composición comprende generalmente al menos un disolvente, concretamente agua. Dado el caso, determinados componentes activos pueden estar ya en disolución o dispersión en un disolvente durante su adición a la mezcla antes de formar la composición, y/o el o los disolventes pueden añadirse a la mezcla
65

después de los componentes activos con el fin de obtener la viscosidad y las proporciones requeridas habitualmente para la deposición sobre los filamentos.

Una composición de ensimaje preferida según la invención presenta por ejemplo, la siguiente formulación:

5

Componentes	% en peso del extracto seco de la composición
Agente(s) de acoplamiento de organosilano	1-50
Agente(s) adhesivo(s) de poliuretano	10-90
KNO ₃	1-60
Lubricante(s)	0-20

La presente invención también se refiere a hilos de refuerzo (ventajosamente, hilos de vidrio) revestidos de la composición anterior, pudiendo presentarse dichos hilos en diferentes formas tales como hilos continuos, hilos cortados, trenzas, cintas, fieltros, etc.

10

La tasa de composición depositada (o pérdida por calcinación) es ventajosamente del 0,1 al 3% en peso, preferiblemente del 0,2 al 1,5% en peso, de los hilos.

15

La composición según la invención puede depositarse en una o más etapas sobre los filamentos (que deben formar los hilos) y/o sobre los hilos de refuerzo. Los materiales compuestos obtenidos a partir de los hilos comprenden generalmente al menos una materia orgánica e hilos de refuerzo, siendo una parte al menos de los hilos de refuerzo los hilos según la invención.

20

La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de hilos de vidrio revestidos de la composición según la invención, según el cual se estira (a velocidades de varios metros a decenas de metros por segundo) una multiplicidad de hebras de vidrio fundido, que fluyen por una multiplicidad de orificios dispuestos en la base de una o más hileras, en forma de una o más napas de filamentos continuos (de diámetro generalmente comprendido entre 5 y 24 μm), después se reúnen los filamentos en uno o más hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento, consistiendo dicho procedimiento en depositar en la superficie de los filamentos durante el estiraje y antes de la reunión de los filamentos en hilos al menos una parte de la composición de ensimaje según la invención, revistiéndose el/los hilo(s) dado el caso de la composición completa a más tardar durante la recogida del/de los hilo(s).

25

30

Los hilos pueden recogerse de diferentes maneras; en particular, pueden cortarse, o bien tras la formación, mediante el elemento que sirve para estirarlos, o bien en una operación posterior, o bien pueden bobinarse sobre soportes en rotación (para formar arrollamientos tales como estratífil o mechas, canillas, coronas, etc.), o incluso distribuirse sobre transportadores en movimiento (para formar, por ejemplo, fieltros o velos). Dado el caso los hilos pueden secarse (por ejemplo, mediante irradiación con infrarrojo, aire caliente, alta frecuencia, etc.), pudiendo perjudicar el agua la buena adherencia entre los hilos y las materias que van a reforzarse, y/o pueden tratarse térmicamente (a temperaturas que pueden ir, por ejemplo, hasta 200°C) de modo que se permita, dado el caso, la polimerización y/o la reticulación de la totalidad o parte del ensimaje.

35

40

Ha de observarse que por "hilos de vidrio" en la presente invención, se entienden hilos a base de vidrio, es decir no solamente hilos formados únicamente por filamentos de vidrio sino también hilos formados por filamentos de vidrio y filamentos orgánicos, concretamente filamentos termoplásticos. En este último caso, durante el estiraje de los filamentos de vidrio, se extruyen y se arrastran simultáneamente los filamentos orgánicos (o se llevan simultáneamente los hilos orgánicos procedentes, por ejemplo, de arrollamientos), convergiendo las trayectorias seguidas por los filamentos de vidrio y los filamentos (o hilos) orgánicos la una hacia la otra antes de que dichos filamentos se reúnan en al menos un hilo compuesto arrastrado mecánicamente.

45

La presente invención también tiene por objeto un material compuesto que comprende al menos una materia orgánica y al menos hilos tal como se definieron anteriormente.

50

La materia orgánica es ventajosamente una materia termoplástica, elegida concretamente entre las poliamidas, los poliésteres termoplásticos tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT) o poli(tereftalato de etileno) (PET), las poliolefinas, los poliacetales, los policarbonatos, etc.

Descripción detallada de la invención

55

La composición de matriz moldeable utilizada para obtener el material compuesto mediante moldeo puede encerrar también (además de la materia que va a reforzarse y los hilos de refuerzo) al menos un agente retardante de la llama (por ejemplo, un cianurato, como cianurato de melamina y/o un agente de organofósforo, como pirofosfato de melamina), y/o puede encerrar concretamente cargas que permiten una mejor resistencia mecánica y/o estabilización dimensional del material compuesto (por ejemplo, cargas minerales de tipo mica, talco, etc.).

60

ES 2 383 280 T3

Una composición de matriz moldeable según la invención puede presentar ventajosamente la siguiente formulación:

- del 20 al 95% en peso de materia(s) orgánica(s);
- 5 - del 1 al 60%, concretamente del 5 al 40%, y preferiblemente del 10 al 30%, en peso de al menos un agente retardante de la llama;
- del 1 al 60% en peso, y preferiblemente del 10 al 40% en peso, de hilos ensimados según la invención; y
- 10 - del 0 al 50% en peso de cargas inorgánicas/minerales.

El siguiente ejemplo ilustra la presente invención sin limitar, no obstante, el alcance:

- 15 Se prepara una composición de ensimaje que tiene la siguiente formulación mezclando en agua sus diferentes componentes.

Componente	% en peso del extracto seco de la composición
Aminosilano comercializado por la empresa "GE Silicone" con la denominación "A 1100"	10
Poliuretano, con agente de reticulación, comercializado por la empresa "Bayer" con la denominación "Baybond PU130", (introducido en forma de dispersión acuosa al 30% en peso de extracto seco)	67
KNO ₃	20
Alcohol estearílico con 20 moles de óxido de etileno	3

- 20 Se fabrican uno o más hilos de vidrio mediante estiraje de filamentos de vidrio fundido a partir de una hilera, depositándose el ensimaje de composición anterior antes de la reagrupación de los filamentos en hilos.

A continuación se cortan directamente el o los hilos obtenidos en la hilera, después se prepara una composición moldeable que tiene la siguiente formulación:

Componente	% en peso
Matriz compuesta por poliamida 6 (Ultramid B3 comercializada por BASF)	50
Agente retardante de la llama, pirofosfato de melamina (comercializado por Buddenheim con el nombre Budit 311 MPP)	25
Hilos ensimados cortados	25

- 25 A continuación se obtiene una pieza moldeada compuesta a partir de la composición moldeable anterior mediante moldeo por extrusión y después inyección.

- 30 Se efectúan a continuación cada uno de los siguientes ensayos: ensayo LOI (según la norma ISO 4589-2/1996F), el ensayo de epirradiador (según la norma NFP 92-505) y el ensayo del cono calorimétrico (según la norma ASTM E1354). Se efectúa el ensayo sobre probetas realizadas según el presente ejemplo (resultados de "fibra (KNO₃)" a continuación) y sobre probetas comparativas obtenidas reemplazando los hilos según el presente ejemplo por hilos que se han ensimado mediante la misma composición pero sin KNO₃ (resultados de "fibras de ref." a continuación). Se indican los resultados en la siguiente tabla.

Ensayo		Fibra de ref.	Fibra (KNO ₃)
Índice limitante de oxígeno, norma ISO 4589-2/1996F	(%)	25,6	28,2
Epirradiador, norma NF P92-505	Tiempo de ignición (s)	30	170
	Tiempo medio de inflamación (s)	41	18
Cono calorimétrico, norma ASTM E1354	Pico HRR (KW/m ²)	306	203

- 35 El ensayo LOI consiste en determinar la concentración de oxígeno en una mezcla de oxígeno/nitrógeno que permite mantener la combustión de una materia durante una duración dada (180 segundos) o por una longitud dada (50 mm). Los resultados de este ensayo muestran que es más difícil mantener la combustión en el caso de los productos según la invención. Del mismo modo, en el caso del ensayo de epirradiador, aparece claramente que hace falta mucho más tiempo para inflamar los productos según la invención y que los mismos se extinguen mucho más rápidamente. Finalmente el ensayo del cono calorimétrico muestra que la energía liberada por la combustión es mucho más débil en el caso de los productos según la invención.

- 45 Se observa además en la siguiente tabla que estas mejoras no se producen en detrimento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, siendo los valores de resistencia mecánica obtenidos del mismo orden

ES 2 383 280 T3

tanto si se utilizan los hilos del ejemplo como los hilos comparativos (valores de resistencia a la tracción obtenidos según la norma ISO 527-2 y valores de resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 179-1).

	Fibra de ref.	Fibra (KNO ₃)
Tensión de tracción (Mpa)	149,4	150,1
Impacto Charpy (KJ/m ²)	78,6	78,4

- 5 Los hilos de refuerzo y productos compuestos realizados según la invención pueden servir en diversas aplicaciones, por ejemplo, en conexión, en la fabricación de cajas eléctricas y electrónicas, etc.

REIVINDICACIONES

1. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje, caracterizados porque la composición de ensimaje comprende:

un agente de acoplamiento, elegido concretamente entre los silanos tales como los aminosilanos o los epoxisilanos, y al menos un aditivo adecuado para actuar en la superficie de contacto matriz/hilos para mejorar la resistencia al fuego del material compuesto, eligiéndose el o los aditivos adecuados para modificar la superficie de contacto matriz/hilos entre:

los nitratos, tales como nitrato de potasio (KNO₃) o nitrato de guanidina;

un alcohol elegido entre dipentaeritritol, tripentaeritritol, pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado, pentaeritritol etoxilado/propoxilado o sorbitol (o D-glucitol)

los derivados de fósforo o de ácido fosfórico, los compuestos de organofósforo, los fosfatos de éster cíclico o los organofosfinatos, tales como polifosfato de amonio, fosfato de guanidina, 1,2,3-dioxafosforinano o pirofosfato de amonio.

2. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje,según la reivindicación 1, caracterizados porque la composición de ensimaje está exenta de fósforo rojo, de óxido de antimonio y de compuestos halogenados.

3. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje,según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque la composición de ensimaje contiene al menos un agente adhesivo elegido entre los poliuretanos, las resinas epoxídicas, los copolímeros acrílicos, poli(acetato de vinilo) y las emulsiones poliolefinicas.

4. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje,según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque la composición de ensimaje comprende al menos un agente adhesivo, tal como un poliuretano, adecuado para fijar el aditivo a la superficie del hilo para que permanezca en la superficie de contacto hilo/matriz.

5. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje,según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la composición de ensimaje comprende al menos dos agentes adhesivos de poliuretano diferentes.

6. Hilos de refuerzo revestidos mediante una composición de ensimaje,según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la composición de ensimaje representa la siguiente formulación:

Componentes	% en peso del extracto seco de la composición
Organosilano(s)	1-50
Poliuretano(s)	10-90
KNO ₃	1-60
Lubricante(s)	0-20

7. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio según el cual se estira una multiplicidad de hebras de vidrio fundido, fluyendo por una multiplicidad de orificios dispuestos en la base de una o más hileras, en forma de una o más napas de filamentos continuos, después se reúnen los filamentos en uno o más hilos que se recogen sobre un soporte en movimiento, consistiendo dicho procedimiento en depositar en la superficie de los filamentos durante el estiraje y antes de la reunión de los filamentos en hilo(s) al menos una parte de una composición de ensimaje, revistiéndose dado el caso el/los hilo(s) de la composición completa a más tardar durante la recogida del/de los hilo(s),

caracterizado porque la composición de ensimaje comprende un agente de acoplamiento, elegido concretamente entre los silanos tales como los aminosilanos o los epoxisilanos y al menos un aditivo adecuado para actuar en la superficie de contacto matriz/hilos para mejorar la resistencia al fuego del material compuesto, eligiéndose el o los aditivos adecuados para modificar la superficie de contacto matriz/hilos entre:

los nitratos, tales como nitrato de potasio (KNO₃) o nitrato de guanidina;

un alcohol elegido entre dipentaeritritol, tripentaeritritol, pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado, pentaeritritol etoxilado/propoxilado o sorbitol (o D-glucitol)

los derivados de fósforo o de ácido fosfórico, los compuestos de organofósforo, los fosfatos de éster cíclico o los organofosfinatos, tales como polifosfato de amonio, fosfato de guanidina, 1,2,3-dioxafosforinano o pirofosfato de amonio.

- 5 8. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio, según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición de ensimaje está exenta de fósforo rojo, de óxido de antimonio y de compuestos halogenados.
- 10 9. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio, según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque la composición de ensimaje contiene al menos un agente adhesivo elegido entre los poliuretanos, las resinas epoxídicas, los copolímeros acrílicos, poli(acetato de vinilo) y las emulsiones poliolefinicas.
- 15 10. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio, según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la composición de ensimaje comprende al menos un agente adhesivo, tal como un poliuretano, adecuado para fijar el aditivo a la superficie del hilo para que permanezca en la superficie de contacto hilo/matriz
- 20 11. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio, según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la composición de ensimaje comprende al menos dos agentes adhesivos de poliuretano diferentes.
12. Procedimiento de fabricación de hilos de vidrio, según una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque la composición de ensimaje representa la siguiente formulación:

Componentes	% en peso del extracto seco de la composición
Organosilano(s)	1-50
Poliuretano(s)	10-90
KNO ₃	1-60
Lubricante(s)	0-20

- 25 13. Composición moldeable que comprende al menos hilos como los definidos según una de las reivindicaciones 1 a 6.
14. Composición moldeable que comprende al menos hilos como los definidos según la reivindicación 13, caracterizada porque encierra también al menos un agente retardante de la llama y/o al menos cargas.
- 30 15. Composición moldeable que comprende al menos hilos como los definidos según una de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizada porque presenta la siguiente formulación:
- del 20 al 95% en peso de materia(s) orgánica(s);
 - 35 - del 1 al 60%, concretamente del 5 al 40%, y preferiblemente del 10 al 30%, en peso de al menos un agente retardante de la llama;
 - del 1 al 60% en peso, y preferiblemente del 10 al 40% en peso, de hilos ensimados según la invención; y
 - del 0 al 50% en peso de cargas inorgánicas/minerales.