

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 000**

51 Int. Cl.:

C03C 25/26 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C03C 25/36 (2006.01)
C03C 25/40 (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12729618 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2726430**

54 Título: **Composición de encolante para fibra de vidrio**

30 Prioridad:

28.06.2011 EP 11171653

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.09.2015

73 Titular/es:

**3B-FIBREGLASS SPRL (100.0%)
Route de Maestricht, 67
4651 Battice, BE**

72 Inventor/es:

**MASSON, NADIA;
PETERS, LUC y
PIRET, WILLY**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 545 000 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

Composición de encolante para fibra de vidrio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio y, en particular, de encolantes basados en silano para fibras de vidrio que mejoran las propiedades mecánicas de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de vidrio recubiertos con tal encolante.

10

Antecedentes de la invención

15

Los materiales poliméricos tienen muchas propiedades atractivas, pero sus propiedades mecánicas son insuficientes para muchas aplicaciones estructurales. Los materiales compuestos reforzados con fibra, en donde fibras de diámetro de aproximadamente 6 a 25 μm que tienen una alta rigidez y/o resistencia, típicamente de carbono, vidrio o fibras de aramida, están incrustadas en una matriz polimérica tienen propiedades mecánicas sustancialmente superiores que permiten alcanzar propiedades mecánicas muy ventajosas con proporciones de densidad. Las fibras de refuerzo pueden ser cortas, largas o continuas. En este último caso, las fibras continuas se pueden orientar de manera diferente en dependencia del campo de tensión al que se somete una parte particular. Las fibras de refuerzo pueden estar dispuestas en una forma de tela, tales como tejidos de diferentes patrones, trenzas, de punto, o se pueden extender en un molde o filamento enrollado siguiendo un patrón predeterminado.

20

25

Cuando un material compuesto reforzado con fibra se somete a un campo de tensión, la tensión se transfiere desde la matriz a las fibras a través de la interfase matriz-fibra. Si esta última es fuerte, la carga completa se transfiere a la fibra y las propiedades mecánicas son altas. Si, por otro lado, la unión interfacial entre la matriz y las fibras es baja, una grieta puede iniciar y propagar a lo largo de la interfase fibra-matriz lo que resulta en un fallo prematuro. Por eso es muy importante mejorar la unión entre la matriz y las fibras.

30

Con el fin de permitir la manipulación de las fibras, típicamente en un telar, y para mejorar la adhesión interfacial con la matriz en la que ellas están incrustadas, las fibras se recubren con un encolante cuya composición depende de la naturaleza de la fibra de refuerzo a ser engomada y de la matriz con la que las fibras se usan. Las fibras de vidrio se engoman generalmente con una composición a base de silano ya que enlaces covalentes Si-O-Si pueden formarse entre, por un lado, la superficie de la fibra de vidrio y silanos obtenidos por hidrólisis de los alcoxisilanos del encolante y, por otro lado, entre los grupos silanol adyacentes, formando así una estructura reticulada en la superficie de las fibras de vidrio. Esta estructura reticulada parece mejorar la resistencia de la fibra a la corrosión, típicamente a la hidrólisis. La adhesión del encolante con la matriz se mejora por la función orgánica del agente de acoplamiento de silano y por un formador de película, cuya naturaleza depende de la matriz usada. Las composiciones de encolante comprenden usualmente otro aditivo tal como un lubricante, agentes antiestáticos, y similares. Se han propuesto numerosas composiciones de encolante de fibra de vidrio en la técnica, como por ejemplo, en WO2006007169, US2006204763, EP2053078, o WO2004110948 y se reseñan en *E.P. Pluedemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press (1982)*.

35

40

45

50

Cuando los alcoxisilanos monoméricos o polialcoxisiloxanos oligoméricos con no más de diez unidades se usan usualmente en composiciones de encolante de fibras de vidrio, Park y Subramnian sugieren en *J. Adhesion Sci. Technol.*, 5 (6), 459 (1991) usar silanos poliméricos en los que las cadenas colgantes de siloxanos están unidos a través de espaciadores de cadena de metileno a una cadena principal de polietilenimina. Ellos sugieren que una estructura de caballete se forma en la superficie de las fibras, en donde dos grupos Si-O-Si adyacentes entre el polímero de silano y la superficie de vidrio se unen por esqueleto polimérico. Ellos concluyeron que los mejores resultados se obtuvieron con dialcoxisilanos como cadenas laterales de esqueleto polimérico, que con trialcoxisilanos. Estas conclusiones se basaron en pruebas interfaciales de resistencia al cizallamiento (IFSS) llevadas a cabo en una sola fibra incrustada en una resina. Las conclusiones basadas en tales resultados de la prueba no se pueden generalizar como tal a los presentes materiales compuestos, debido a que en este último las fibras de refuerzo se empaquetan en haces de fibras que se comportan de manera muy diferente que las fibras embebidas individualmente.

55

60

65

Una dificultad recurrente con materiales compuestos reforzados con fibras continuas es que las fibras están dispuestas en más bien haces estrechamente compactados de típicamente 800 a 8000 filamentos individuales (30 a 10.000 tex en dependencia del diámetro del filamento del orden de 9 a 25 μm), que son difíciles de penetrar en y filtrarse a través de una matriz polimérica líquida, ya sea una composición precursora de resina termoendurecible o una masa fundida termoplástica. Las propiedades mecánicas de un material compuesto dado (es decir, para una matriz dada, el tipo de fibra, el contenido y la orientación) dependen, *entre otras cosas*, de la fuerza interfacial y la zona interfacial. El primero se mejora por un encolante adecuado como se ha discutido *arriba*, y lo último depende de la capacidad de la matriz líquida de mojar cada fibra individual incluso dentro de haces densamente compactados. Una humectación pobre de las fibras por la matriz tiene efectos particularmente negativos en la resistencia a tracción en una dirección normal a la orientación de la fibra ($= 90^\circ$ a la tracción como se define en la norma ISO 527/1), en la resistencia al cizallamiento (como mejor se caracteriza con el llamado ensayo de la viga corta (SBT) como se define en ISO 14130) y en particular en la fatiga en donde el fracaso a una tensión sustancialmente menor que el punto de rotura de un material compuesto

se produce después de una serie de ciclos de carga/descarga, que es una fuente importante de fallos en aplicaciones tales como turbina eólica, leafsprings, cascos de barcos y similares.

A pesar de muchos desarrollos en el campo de las composiciones de encolantes con fibras de vidrio, sigue siendo un reto optimizar aún más la transferencia de carga a partir de una matriz polimérica de las fibras de refuerzo para acercarse a la potencial mecánica completa de los materiales compuestos. La presente invención propone una solución a este objetivo. Esta y otras ventajas de la presente invención se presentan en la siguiente.

Resumen de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones independientes adjuntas. Las modalidades preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes. Particularmente, la presente invención se refiere a una composición de encolante con fibras de vidrio que comprende los siguientes componentes:

- (a) Un agente de acoplamiento a base de silano que comprende siloxano monomérico o polisiloxano oligomérico de no más de 10 unidades, preferentemente no más de 6 unidades;
- (b) Un formador de película;
- (c) Un borato;
- (d) Un lubricante

en donde al menos 75 % en peso del silano presente en la composición es dialcoxilado y no es un aminosilano. En una modalidad preferida, al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso; más preferentemente al menos 95 % en peso, más preferentemente al menos 99 % en peso del silano presente en la composición es dialcoxilado y el silano restante es trialcoxilado. Un silano dialcoxilado se entiende en la presente que es un silano del tipo $R^1R^2Si(OR^3)(OR^4)$, en donde R^2 a R^4 son grupos iguales o diferentes que no comprenden grupo amina, preferentemente grupos alquilo C1 a C5, tales como grupos metilo, etilo, propilo, y R^1 es un grupo orgánico libre de amina, que comprende preferentemente residuos reactivos con la matriz polimérica con las fibras de vidrio engomadas que se intentan reforzar. En otros términos, es un silano que tiene dos grupos alcoxi hidrolizables unidos directamente al átomo de Si. Del mismo modo, un silano trialcoxilado se refiere a un silano del tipo $R^1Si(OR^2)(OR^3)(OR^4)$, en donde R^1 a R^4 son como se definen arriba, con la excepción de que pueden comprender grupos amina, aunque se prefiere que no comprendan un grupo amina. Se prefiere que todo el silano comprendido en la composición de encolante sea dialcoxilado. El silano se presenta preferentemente en la composición en una cantidad comprendida entre 2 y 20 % en peso de la composición activa total, preferentemente entre 4 y 15 % en peso, con mayor preferencia entre 8 y 14 % en peso. Los silanos dialcoxilados adecuados son dimetoxisilanos o dietoxisilanos, preferentemente glicidoxipropil-metil-dimetoxisilano o glicidoxipropil-metil-dietoxisilano.

La naturaleza del formador de película depende de la matriz de las fibras de vidrio a reforzar. Particularmente, se prefiere que el formador de película se seleccione entre el grupo de resinas epóxido y resinas de poliéster. El formador de película está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 40 y 80 % en peso; preferentemente entre 50 y 70 % en peso con respecto al peso total de la composición activa. El "peso total de la composición activa" significa el peso total de los componentes excluyendo el peso de agua u otro disolvente usado para solubilizar o emulsionar la composición y excluyendo subproductos volátiles de la hidrólisis.

En una modalidad preferida, el borato se selecciona del grupo de óxido de boro, tetraborato de sodio, metaborato de potasio, tetraborato de potasio, baborato de amonio, tetrafluoroborato de amonio, tetrafluoroborato de butilamonio, tetrafluoroborato de calcio, fluoroborato de litio, tetrafluoroborato de potasio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de tetrabutylamonio, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, y tetrafluoroborato de cinc. El más preferido es tetrafluoroborato de amonio. El borato está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, preferentemente 0,5 y 5 % en peso con mayor preferencia entre 1 y 5 % en peso. Se cree que los boratos catalizan la condensación del silano en vidrio y, durante la impregnación de las fibras por una resina, para catalizar el curado de dicha resina, en resinas epóxido particulares.

El lubricante puede ser cualquier lubricante usado comúnmente en encolantes para fibras de vidrio. Particularmente, el lubricante puede ser un éster de polietilenglicol. Este está preferentemente en una cantidad comprendida entre 5 y 30 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, preferentemente entre 10 y 25 % en peso, con mayor preferencia entre 15 y 22 % en peso.

La presente invención se refiere además a una fibra de vidrio para el refuerzo de materiales compuestos que comprenden como encolante revestido sobre la superficie de esta el producto de reacción de una composición como se define anteriormente. Para mejorar la percolación de una resina entre las fibras dentro de un haz, se prefiere que el encolante tenga una solubilidad medida mediante extracción Soxhlet en tolueno comprendida entre 50 y 90 %.

La presente invención se refiere además a un material compuesto que comprende una matriz reforzada con fibras de vidrio como se ha definido arriba. Cualquier matriz puede por supuesto ser usada. Particularmente, la matriz puede ser una resina termoestable, preferentemente epoxi, poliéster insaturado, éster de vinilo, poliuretano, o un polímero

termoplástico, preferentemente polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), polieteretercetona (PEEK), polieterimida (PEI), poliuretano lineal (PU), poliestireno y copolímeros y terpolímeros de estos.

5 Las propiedades mecánicas de un material compuesto reforzado con fibras de vidrio encolante como se discutió arriba produce propiedades mecánicas superiores a las de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio de la técnica anterior. Particularmente, las pruebas han demostrado que los compuestos de acuerdo con la presente invención que
10 comprende 63 % en vol. de fibras de vidrio dispuestas unidireccionalmente (= UD), pueden tener una resistencia a las pruebas de haz de corto según la norma ISO 14130 de al menos 65 MPa, preferentemente al menos 68 MPa, con mayor preferencia al menos 70 MPa. El mismo material compuesto puede tener una resistencia a la tracción a 90 ° de acuerdo con ISO 527/1 de al menos 40 MPa, preferentemente al menos 50 MPa, con mayor preferencia al menos 55 MPa. Por último, su resistencia a la fatiga como se define en ISO13003: 2003 hasta 0° de deformación bajo carga de 0,12% a 1,2% de al menos 50.000 ciclos, preferentemente al menos 100.000 ciclos, con mayor preferencia al menos 120.000 ciclos, con la máxima preferencia al menos 150.000 ciclos.

15 Las tres propiedades mecánicas anteriores son muy severas en materiales compuestos reforzados con fibra y los excelentes resultados producidos con los materiales compuestos de la presente invención los hacen particularmente adecuados para su uso en aplicaciones de materiales compuestos avanzados en diversos campos de la tecnología. Particularmente, los materiales compuestos de la presente invención pueden usarse ventajosamente en el campo de la
20 energía, para turbinas eólicas, convertidores de energía de las olas y de las mareas y similares. En el transporte, muchas aplicaciones son posibles, tales como ballestas ligeras en vehículos automotores, recipientes a presión, por ejemplo, para el almacenamiento de hidrógeno o metano, sistemas hidráulicos y el fuselaje y las partes estructurales de las alas en aviones, cascos de barcos, y similares. El deporte es otro campo donde las aplicaciones son infinitas, tales como cuadros de bicicletas y componentes, palos de golf, palos de hielo y jockey sobre césped, lanzaderas y similares, y raquetas de bádmiton, tenis, squash, y similares.

Breve descripción de las figuras

30 Para una comprensión más completa de la naturaleza de la presente invención, se hace referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1: muestra un gráfico de la resistencia a la tracción a 90° en función de SBT en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio UD de la técnica anterior y de acuerdo con la presente invención;
35 La Figura 2: muestra un gráfico del número de ciclos hasta el fallo en modo de tracción a 0° en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio UD de la técnica anterior y de acuerdo con la presente invención;
La figura 3: muestra el valor medio con respecto a la resistencia a la tracción de la matriz de epoxi, de la prueba de tracción a 90° medida en cada tipo de encolante representado en la Figura 2.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención propone una forma totalmente innovadora de encolante a base de silano para fibras de vidrio para uso como refuerzo en materiales compuestos que producen propiedades superiores con respecto a las fibras de vidrio disponibles actualmente en el mercado. Cuando casi todos los encolantes a base de silano se diseñan para reaccionar, por una parte, con la superficie de las fibras de vidrio y, por otro lado, unos con otros a fin de formar una red
45 reticulada alrededor de las fibras, la presente invención se aparta completamente de este enfoque y reduce sustancialmente, o incluso elimina por completo, las reacciones de reticulación entre cadenas vecinas de silano. Esto se logra mediante el uso de silanos en su mayoría dialcoxilados en lugar de silanos trialcoxilados como en la técnica anterior.

50 Los grupos alcoxi de un alcoxisilano se hidrolizan en grupos hidroxilo cuando entran en contacto con un medio acuoso para formar un silanol. Cuando se aplica en contacto con la superficie de una fibra de vidrio, los grupos hidroxilo del agente de acoplamiento de silanol se condensan en la superficie del vidrio. Los trialcoxisilanos también reaccionarán con trialcoxisilanos vecinos para formar una red -Si-O-Si-. Los dialcoxisilanos como se usan en la presente invención, no pueden formar una amplia red de reticulación con dialcoxisilanos vecinos y se extenderán linealmente desde la
55 superficie de una fibra de vidrio como muchos pelos. El grado de reticulación entre cadenas entre silanoles vecinos puede ser estimado por la medición de la solubilidad del encolante. El peso de una fibra de vidrio engomada se mide antes, m_0 , y después de, m_1 , la extracción de Soxhlet con tolueno, m_1 . La solubilidad se expresa en % como $(m_0 - m_1) / m_0$. Se prefiere en el marco de la presente invención que la solubilidad en tolueno esté comprendida entre 50 y 98%, preferentemente entre 70 y 95%.

60 Se estima que a fin de producir los efectos ventajosos de la presente invención, el agente de acoplamiento de silano debe comprender al menos 75 % en peso de agente de acoplamiento de silano dialcoxilado, el resto que sean silanos trialcoxilados. Preferentemente, al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso; con mayor preferencia al menos 95 % en peso, con mayor preferencia al menos 99 % en peso del agente de acoplamiento de

silano debe ser dialcoxilados. Excelentes propiedades también se obtienen con una composición de encolante que comprende únicamente dialcoxisilano y no trialcoxisilano.

5 El dialcoxisilano y, si está presente, el trialcoxisilano adecuados para la presente invención deben ser alcoxisilano monomérico o polisiloxano oligomérico con no más de 10 unidades, preferentemente no más de 6 unidades. Un polisiloxano se define en la presente como una cadena corta que comprende en la cadena principal un número de unidades repetitivas de alcoxisilano. Se diferencian de los silanos poliméricos estudiados por Park y Subramanian (op.cit.) en que las cadenas colgantes de siloxanos están unidas a través de separadores de cadena alquileo a una cadena principal de polietilenimina. Aunque los resultados de Park y Subramanian muestran IFSS mejorada los resultados medidos en muestras de material compuesto de fibra única con fibras de vidrio recubiertas con un encolante que comprende silanos poliméricos que comprenden cadenas laterales de dialcoxisilano comparados con trialcoxisilano monomérico así como silanos poliméricos que comprenden cadenas laterales de trialcoxisilano, parece que estos resultados no se reproducen en muestras de materiales compuestos reforzados por haces de fibras. Se cree, sin desear estar ligado a ninguna teoría, que el uso de largas cadenas principales que comprenden varias cadenas laterales de alcoxisilano aumenta la probabilidad de tener reacciones de condensación entre silanos poliméricos fijos a las fibras vecinas, lo cual es altamente perjudicial para la impregnación de haces de fibra por la matriz de fluido.

20 Los dialcoxisilanos preferidos son dimetoxisilanos, dietoxisilanos, y etoxi-metoxisilanos. Los dialcoxisilanos pueden ser ésteres de silano, silanos de vinilo, epoxisilanos, silanos isocianato, pero no aminosilanos, ya que los grupos amino desencadenan la reticulación con grupos hidroxilo vecinos y reducen la solubilidad. El grupo amina también puede reaccionar con las funciones epoxi del formador de película y así reducir aún más la solubilidad. Los ejemplos de dialcoxisilanos adecuados son glicidoxipropil-metil-dimetoxisilano, glicidoxipropil-metil-dietoxisilano, viniltris (2-metoxi-etoxi) silano, metildimetoxisilano de vinilo, metacriloxipropil-metil-dimetoxisilano, metacriloxipropil-metil-dietoxisilano, 3-mercaptopropil metildimetoxisilano y similares. Tales dialcoxisilanos están fácilmente disponibles de la compañía SHIN ETSU bajo las referencias KBE402, KBM-502, KBE-502, KBM-802; de la compañía MOMENTIVE bajo la referencia Silquest Wetlink 78 o Coatosil 2287 y A-2171; trialcoxisilanos, presentes en menos de 25 % en peso de la cantidad total de agente de acoplamiento de silano se puede seleccionar de los trialcoxisilanos usados tradicionalmente en la técnica anterior de acuerdo con la aplicación específica, particularmente, en dependencia de la matriz usada como matriz de la parte final del material compuesto. La lista de posibles silanos trialcoxilados adecuados para su uso con un silano dialcoxilado es demasiado larga para tomar nota y es bien conocida por los expertos en la técnica, y fácilmente disponibles de las mismas compañías como se enumeró en relación con los silanos dialcoxilados. Los silanos trialcoxilados que se pueden usar en una composición de acuerdo con la presente invención, si se usan, pueden ser, pero de preferencia no son un aminosilano. El uso de una cantidad limitada de silano trialcoxilado en la composición permite producir una cantidad limitada de reticulación -Si-O-Si- a nivel de la interfase entre la superficie de las fibras y el agente de acoplamiento. En la mayoría de casos, sin embargo, se prefiere reducir la cantidad de silanos trialcoxilados a no más de 5 % en peso con respecto al peso total de silanos en la composición, preferentemente, no más de 2 % en peso, y lo más preferido incluir silano no trialcoxilado en la composición.

40 Los aminosilanos se usan ampliamente en composiciones de encolante para fibras de vidrio porque los grupos amino presentes en la molécula actúan como catalizadores para la condensación de los grupos silanol con la superficie de las fibras de vidrio. Puesto que son parte de la molécula de silano ellos se ubican de manera óptima para catalizar las reacciones de condensación. Un primer problema con aminosilanos, sin embargo, es que además catalizan la condensación de silanol con aminosilanos vecinos fijos a las fibras vecinas, creando así una red reticulada entre las fibras. Un segundo problema es que, dado que los grupos amino son parte de la molécula de silano, su contenido no puede ser controlado y se impone por la estructura molecular del silano. Una tercera desventaja de aminosilanos es que, una vez aplicados a la superficie de las fibras de vidrio y condensados, los grupos amino hidrofílicos permanecen unidos a la interfase entre las fibras de vidrio y la matriz de un material compuesto, lo que pone dicha interfase sensible a la humedad y reduciendo así la resistencia a la hidrólisis. Por estas razones, el dialcoxisilano de la presente invención no comprende aminosilano. Si se requiere un catalizador para catalizar la condensación de los silanoles, se puede adicionar por separado, tales como por ejemplo boratos como se discute en la continuación. Esto tiene la doble ventaja de que el contenido de esto se puede variar a voluntad y que después de la condensación, este no permanece unido a la interfase que de otra manera aumentaría la hidrofiliidad como se discutió anteriormente con respecto a los grupos amino.

55 La cantidad total de agente de acoplamiento de silano presente en la composición está comprendida preferentemente entre 2 y 20 % en peso de la composición total activa (es decir, excluyendo el agua y cualquiera de los subproductos volátiles de hidrólisis), con mayor preferencia entre 4 y 15 % en peso, y con mayor preferencia entre 8 y 14 % en peso. Los documentos WO2006007169, US2006204763, FR2872508, EP2053078, o WO2004110948 mencionan puntualmente silanos dialcoxilados fuera de listas bastante extensas de silanos trialcoxilados, pero su uso nunca se contempla en serio, y si es así, ciertamente no en cantidades tan altas como 75 % en peso de la cantidad total de silanos.

65 El formador de película interactúa con el agente de acoplamiento de silano y con la matriz tras la impregnación de las fibras. El formador de película debe por lo tanto ser compatible con la matriz que se usa. Un formador de película protege la fibra de vidrio de daños durante el procesamiento (por ejemplo, tejeduría, tricotado, trenzado, etc.) y

promueve la compatibilidad de las fibras con la matriz. No es necesario que el formador de película forme cualquiera o al menos enlaces covalentes no extensivos con el agente de acoplamiento de silano. En realidad es preferible que ninguno o pocos enlaces covalentes se formen con el silano, de modo que este pueda disolverse en la matriz durante la impregnación de la estructura de fibra. Las trazas del formador de película se identificaron dentro del extracto de tolueno del encolante de acuerdo con la presente invención, lo que sugiere que este permanece soluble en la matriz. Los formadores de película preferidos comprenden resinas epóxido, saturadas o resinas de poliéster insaturadas, éster de vinilo, o resinas fenólicas. Tales formadores de película se venden como emulsiones y se suministran, por ejemplo, por compañías como DSM bajo el nombre comercial Neoxil. El tamaño promedio de volumen, $D(v, 0,5)$, de las partículas del formador de película polimérica en la emulsión está comprendido preferentemente entre 0,05 y 1,5 Nm, con mayor preferencia no más de 0,2 Nm, como se puede medir con un aparato Coulter LS230. El formador de película está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 40 y 80 % en peso, con mayor preferencia entre 50 y 70 % en peso, con mayor preferencia entre 60 y 65 % en peso con respecto al peso total de la composición activa (es decir, excluyendo el peso del disolvente usado en la emulsión en la que se suministra generalmente el formador de película).

El borato se considera como un catalizador de varias reacciones. Primero se cree catalizar la hidrólisis de los alcoxisilanos necesarios para la formación de un enlace covalente con la superficie de la fibra de vidrio. En segundo lugar, también se cree catalizar reacciones de curado de matrices termoendurecibles durante la fabricación de una parte de material compuesto reforzado con fibra. Muchos tipos de sales de boro se pueden usar en la presente invención. Ellos comprenden óxido de boro, tetraborato de sodio, metaborato de potasio, tetraborato de potasio, biborato de amonio, tetrafluoroborato de amonio, tetrafluoroborato de butilamonio, tetrafluoroborato de calcio, fluoroborato de litio, tetrafluoroborato de potasio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de tetrabutylamonio, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, y tetrafluoroborato de cinc. El más preferido es tetrafluoroborato de amonio. La sal de boro está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, preferentemente 0,5 y 5 % en peso, con mayor preferencia entre 1 y 5 % en peso, con mayor preferencia entre 1,2 y 2,5 % en peso.

Un lubricante reduce la abrasión entre filamentos y la aparición de pelusa. Su presencia es esencial para el manejo de las fibras. El lubricante puede ser no iónico, catiónico o aniónico. Se prefieren los lubricantes no iónicos. Los lubricantes adecuados (no iónicos) son ácidos grasos polialquilenglicol y ésteres de estos. Por ejemplo, PEG200, PEG300, PEG400, PEG600 se puede usar y los ésteres comprenden monooleato, dioleato, monolaurato, dilaurato, monoestearato, y diestearatos. Están disponibles de compañías como Cognis, BASF, Oleon, y similares. Un lubricante preferido es el monooleato de PEG400. El lubricante puede estar presente en una cantidad comprendida entre 5 y 30 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, de preferencia entre 10 y 25 % en peso, con mayor preferencia entre 15 y 22 % en peso.

Todos los componentes discutidos arriba y cualquiera de los aditivos adicionales, tales como agentes antiestáticos, colorantes, etc., se mezclan en agua para formar una composición acuosa de agente de acoplamiento. El contenido de sólidos en agua no es generalmente más de 2 % en peso, particularmente, puede estar comprendida entre 0,2 y 2,0 % en peso, preferentemente entre 0,3 y 1,8 % en peso, con mayor preferencia entre 0,4 y 1,7 % en peso. La composición acuosa se puede aplicar a la superficie de fibras de vidrio por medios bien conocidos para los expertos en la técnica, generalmente mediante la ejecución del empate de fibras fuera de un buje sobre un rodillo de revestimiento alimentado continuamente con el agente de acoplamiento acuoso. Las fibras se juntan después en uno o varios haces cuyos tamaños están limitados únicamente por el tamaño del buje. Un haz de fibras de vidrio para aplicaciones en materiales compuestos típicamente comprende entre 800 y 8000 filamentos individuales. El haz de fibras de vidrio se enrolla después en un carrete y se almacena en una atmósfera y temperatura controladas para el secado y para la condensación del agente de acoplamiento de silano sobre la superficie de fibras de vidrio.

El haz de fibras de vidrio se puede procesar después adicionalmente por tejeduría, trenzado, tricotado, para formar un tejido para ser usado como refuerzo de materiales compuestos. Varias capas de tela pueden ser apiladas y luego impregnadas con una matriz polimérica mediante técnicas tales como moldeo por transferencia de resina (RTM), y similares. En otra técnica, tejidos de fibra de vidrio seca pueden ser preimpregnados por ejemplo, calandrado e hilos individuales de tejidos de fibras preimpregnadas (generalmente unidireccionales) se pueden apilar para formar un laminado que puede ser consolidado por moldeo por compresión, formación de bolsas al vacío, moldeo en autoclave y similares. Alternativamente, los haces de fibras de vidrio pueden impregnarse directamente con una matriz polimérica mediante técnicas tales como bobinado de filamentos o de pultrusión. Las matrices poliméricas termoplásticas pueden requerir etapas intermedias para la impregnación en vista de su generalmente alta viscosidad, tales como la impregnación en polvo, mezclar fibras, y similares. Algunos termoplásticos se pueden polimerizar in situ como termoestables, tales como en moldeo por inyección de reacción (RIM).

Cualquier polímero puede ser usado como matriz para un material compuesto de acuerdo con la presente invención. Particularmente, la matriz puede ser una resina termoestable tal como un epoxi, un poliéster insaturado, un éster de vinilo, un poliuretano, y similares. Las resinas epóxido son particularmente preferidas. Alternativamente, la matriz puede ser un polímero termoplástico tal como polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno

(PET), polieteretercetona (PEEK), polieterimida (PEI), poliuretano lineal (PU), policarbonato (PC), poliestireno y copolímeros y terpolímeros de los mismos.

Los materiales compuestos reforzados con fibra son particularmente sensibles a tres tipos de tensiones mecánicas:

(a) deformación bajo carga aplicada normal a la dirección de una fibra, que puede ser medida por un ensayo de tracción en muestras reforzadas con fibras unidireccionales aplicadas en 90° con respecto a la dirección de las fibras tal como se definen en ISO 527/1;

(b) la tensión de cizallamiento paralela a una fibra, que puede caracterizarse por una prueba de emisión corta, que es una prueba de flexión de tres puntos aplicada particularmente en una muestra corta y se define en ISO14130; y

(c) tensión repetitiva (fatiga), que puede caracterizarse por una prueba de fatiga como se define en ISO13003: 2003, que es una prueba repetitiva de flexión de tres puntos o prueba de tracción que se lleva a cabo a una deformación constante o valor de tensión constante.

La Figura 1 muestra los resultados de un ensayo de tracción a 90° graficado en función de los resultados de una prueba de emisión corta realizada en muestras de epoxi reforzadas con fibra unidireccional que comprenden 63 % en volumen de fibras de vidrio de diferentes tipos. En todas las pruebas presentadas en la presente, el diámetro de las fibras fue 17 µm. Las muestras se obtienen al enrollar unidireccionalmente una mecha de fibra de vidrio continua alrededor de una placa plana. Las fibras enrolladas se impregnan en ambos lados de la placa con una resina epóxido con un equipo de moldeo por transferencia de resina al vacío. Las muestras para las diversas pruebas se cortaron después de las dos placas de material compuesto así obtenido siguiendo un patrón predeterminado.

Los círculos negros en la Figura 1 corresponden a las fibras de vidrio engomadas con una composición de encolante de acuerdo con la presente invención como se indica en la Tabla 1. Cada punto es el promedio de cinco pruebas. Los diversos círculos negros corresponden a varias condiciones de secado de las fibras y el título (tex) de los haces. Los cuadrados blancos corresponden a una fibra de vidrio comercializada por PPG y referida como 2026. Una serie de muestras de haces de fibras de vidrio compuesta de 2400 tex y el otro 1200 tex. El triángulo blanco corresponde a una serie de pruebas realizadas en una fibra de vidrio comercializada por OCV y referida como SE1500. Se puede observar que todos los materiales compuestos con fibra de vidrio reforzados de acuerdo con la presente invención (círculos negros) producen propiedades sustancialmente más altas, tanto en prueba de tracción a 90° como la prueba de emisión corta que los ejemplos comparativos comerciales (cuadrados blancos y el triángulo blanco).

Estas dos pruebas son bastante independientes de las propiedades intrínsecas de la fibra de vidrio tales como el módulo y la resistencia porque las fibras individuales no son tensas en su dirección longitudinal. Estas pruebas se usan para caracterizar la resistencia interfacial entre la matriz y las fibras, que es el producto entre la resistencia adhesiva por unidad de área y el área interfacial. El valor más alto teóricamente obtenible en una prueba de tracción a 90° es la resistencia a la tracción de la matriz, lo que indica una fractura cohesiva puramente sin fractura interfacial vidrio- matriz. La Figura 3 ilustra los valores relativos de los resultados de tracción a 90° graficados en la Figura 1 dividido por la resistencia a la tracción de la medida de 69 MPa en epoxi no reforzada usada como matriz. A fin de simplificar la Figura, el valor medio de todos los datos representados en la Figura 1 para un tipo de encolante se representa en la Figura 3. Por ejemplo, todos los círculos negros de las muestras inventivas representadas en la Figura 1 tiene un valor medio relativo de resistencia a la tracción, $\sigma_{90} \sigma_{epoxi} = 85\% \pm 4\%$. Se puede observar en la Figura 3, que el valor medio de 85% del encolante de la presente invención es sustancialmente más alto que los de los encolantes comparativos, con valores de resistencia relativa de sólo el 62 y el 57%, lo que indica un modo de fractura en su mayoría interfacial. Una resistencia relativa de 91% se obtuvo con la muestra correspondiente al círculo negro de la parte superior derecha de la Figura 1 etiqueta "2400 tex", lo que sugiere una fuerte resistencia interfacial con fractura cohesiva en su mayoría de las muestras.

Aunque la composición exacta de uno de los encolantes usados en las pruebas comparativas no se conoce en detalle, basada en publicaciones pasadas se puede concluir con seguridad que todos los encolantes comparativos difieren en su mayoría de las muestras inventivas en que el agente el acoplamiento se basa en un dialcoxisilano como se conoce a partir de la literatura en lugar de dialcoxisilano como la muestra inventiva (cf. Tabla 1). La unión entre fibras de vidrio y agentes de acoplamiento de silano debería aumentar teóricamente con el número de grupos alcoxi unidos a un átomo de silicio del silano, ya que tres grupos alcoxi tienen una mayor probabilidad de interactuar y crear un enlace con la superficie de vidrio que sólo dos grupos. Por otra parte el catalizador de borato promueve la reactividad del silano con la superficie de vidrio y compensa la menor probabilidad de interacción de silanos dialcoxilados. Dado que las fibras de vidrio comparativas se comercializan para su uso con epoxi, se asume además que el enlace entre la matriz y el agente de acoplamiento además es bastante independiente de la funcionalidad alcoxi del silano, ya que sin duda todos comprenden grupos epoxi o grupos amina capaces de reaccionar con aminas o con grupos epoxi, o anhídrido de una composición de endurecedor epoxi curable. Puesto que la resistencia adhesiva por unidad de área de la matriz con las fibras de la superficie parece ser independiente de la funcionalidad alcoxi del silano, se supone, sin desear estar unido por teoría alguna, que las propiedades superiores medidos con las muestras de acuerdo con la presente invención se debe a una zona interfacial mayor que con las muestras comparativas. Nuestra interpretación de las propiedades superiores de materiales compuestos de acuerdo con la presente invención es como sigue.

Como se explicó arriba, el encolante se aplica a los filamentos individuales que están recogidos inmediatamente en un haz de varios miles de filamentos antes de que la composición de encolante se ha hidrolizado y reaccionado con las fibras de vidrio. La reacción de condensación ocurre durante el secado cuando el filamento se apretujada en un haz. Cuando se usan composiciones de encolante tradicionales basados en agentes de acoplamiento de trialcoxisilano, los grupos hidroxilo hidrolizados del silanol reaccionan con la fibra de vidrio, con los grupos hidroxilo de las cadenas vecinas de silanol unidas a la misma fibra de vidrio, pero además con los grupos hidroxilo de las cadenas vecinas de silanol unidas a una fibra de vidrio diferente, agrupando así covalentemente juntas las fibras individuales dentro de un haz. Cuando un haz se alinea junto a otro para producir una disposición unidireccional, las fibras no se distribuyen uniformemente a través de la sección transversal en un plano normal a la dirección de las fibras, pero se agrupan en haces individuales, que están separados por huecos. Tras la impregnación de las fibras por una resina, la resina líquida sigue el camino de menor resistencia, es decir, de más alta permeabilidad, que es entre los haces, y cuando la presión se acumula, esta se filtra entre las fibras dentro de los haces individuales. Si dos fibras adyacentes se unen entre sí por un enlace -Si-O-Si-, la resina no alcanzará el área de estas dos fibras de vidrio en la región del enlace covalente. Si muchos enlaces entre fibras están presentes dentro de un haz, esto puede reducir sustancialmente el área de fibra humedecida por la resina.

Con la composición de encolante de la presente invención, no hay riesgo de formación de enlaces entre fibras -Si-O-Si-, ya que sólo dos grupos alcoxi por cadena de silano se pueden hidrolizar y se dejan reaccionar con las fibras y cualquier grupo hidroxilo disponible. Este resultado mecanismo en una mayor solubilidad del encolante como se ilustra por la extracción Soxhlet con tolueno discutido anteriormente. De ello se desprende que, cuando la resina líquida penetra en el interior del haz, se disuelve una cantidad sustancial del encolante dentro de la matriz y los haces se aflojan ellos mismos, lo que aumenta el espaciado entre fibras dentro de un haz y permite que la resina humedezca un área mayor de la superficie de fibra de vidrio.

Tabla 1: composición de una composición de encolante de acuerdo con la presente invención

Función	Compuesto químico	Nombre comercial	contenido total	Sólido activo	cantidad sobre fibra de vidrio
			% en peso	% en peso	% en peso
Dialcoxisilano	3-glicidoxipropilmetil-dietoxisilano	Coatosil 2287 (Wetlink 78)	0,82	12,12	0,0630
Formador de película	Epoxi Bis A EEW230-257	AD502SR (Birk)	4,40	64,63	0,3361
Borato	Tetrafluoroborato de amonio		0,10	1,51	0,0079
lubricante	Monooleateo de PEG400	Radiasurf 7403	1,38	20,23	0,1052
Lubricante:antiestático	Polietilenimina condensada	Emery 6760L	0,10	1,51	0,0079
Agua	--	--	93,20	0	
Total			100,00	100,00	0,52

Paradójicamente, los resultados preliminares sugieren que la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención es similar a la obtenida con fibras de tamaño con un agente de acoplamiento de trialcoxisilano. Esto se cree que es debido a una mejor humectación de la superficie de la fibra por la resina que protege las fibras de los agentes corrosivos, como la red -Si-O-Si- reticulada formada en la superficie de las fibras de la técnica anterior se denota para proteger la superficie de la fibra de dichos agentes corrosivos.

La Figura 2 ilustra los resultados de una prueba de fatiga realizada en muestras extraídas de placas epoxi de fibra de vidrio UD reforzada preparadas como los de las pruebas de tracción a 90 ° y emisión corta descritos arriba. Las muestras de hueso de perro se pusieron a prueba repetidamente en el modo de tracción a 0° (es decir, paralelo a la dirección de las fibras) con una cepa oscilante entre 0,12 y 1,2% a una frecuencia de 5 Hz. Las tres muestras representadas en la Figura 2 se rompen después de un número de ciclos a una tensión de rotura comprendida entre 592 y 615 MPa (cada muestra que es el promedio de cinco pruebas). Se puede observar en la Figura 2 que la resistencia a la fatiga de las muestras de acuerdo con la presente invención con un número de ciclos antes del fallo de casi 170.000 a 185.000 ciclos, que es más de siete veces mayor que la de la muestra comparativa comercial con menos de 24.000 ciclos hasta el fallo.

5 Aquí de nuevo, estos resultados extraordinarios se atribuyen a una humectación más completa de la superficie de las
fibras durante la impregnación de la matriz que se atribuye a la alta solubilidad del engomado lo que permite que las
fibras se separen el uno del otro dentro de un haz durante la impregnación, de manera que la permeabilidad dentro del
haz se incrementa sustancialmente. El encolante de la presente invención permite resolver uno de los puntos débiles
recurrentes de los materiales compuestos reforzados con fibra con una alta resistencia a la fatiga que hace de los
materiales compuestos de acuerdo con la presente invención particularmente adecuados para aplicaciones expuestas a
la exposición cíclica de tensiones y deformaciones. Por ejemplo, turbinas eólicas y, particularmente, las aspas de
10 turbinas eólicas, que pueden abarcar hasta 60 m en longitud y superior son muy solicitados en la fatiga por su propia
rotación y las variaciones de la velocidad del viento. Del mismo modo todos los componentes estructurales expuestos a
corrientes de agua, como las olas y los convertidores de la energía de las mareas, cascos de barcos y similares deben
tener una alta resistencia a la fatiga. En el campo del transporte, las ballestas son, por supuesto, un paradigma de
solicitud cíclica. Estas aplicaciones sólo constituyen una lista no exhaustiva de posibles aplicaciones para materiales
compuestos de acuerdo con la presente invención. Muchas otras aplicaciones son posibles y el experto en la técnica
15 reconocerá rápidamente donde las propiedades mecánicas superiores de los presentes compuestos pueden ser mejor
aprovechadas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de encolante para fibras de vidrio que comprende los siguientes componentes:
- 5 (a) Un agente de acoplamiento a base de silano que comprende siloxano monomérico o polisiloxano oligomérico de no más de 10 unidades, preferentemente no más de 6 unidades;
- (b) Un formador de película;
- (c) Un borato;
- 10 (d) Un lubricante
- caracterizada porque**, al menos 75 % en peso del agente de acoplamiento de silano presente en la composición es dialcoxilado y no es un aminosilano.
2. La composición de encolante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso, con mayor preferencia al menos 95 % en peso, con la máxima preferencia al menos 99 % en peso del agente de acoplamiento de silano presente en la composición es dialcoxilado y el silano restante es trialcoxilado.
3. La composición de encolante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad total de silano en la composición está comprendida entre 2 y 20 % en peso de la composición total activa, preferentemente entre 4 y 15 % en peso, y con mayor preferencia entre 8 y 14 % en peso en donde la "composición total activa" significa todos los componentes excluyendo agua u otro disolvente usado para solubilizar o emulsionar la composición y excluyendo subproductos volátiles de hidrólisis.
4. La composición de encolante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el silano dialcoxilado es un dimetoxisilano o dietoxisilano, preferentemente glicidoxipropil-metil-dimetoxisilano o glicidoxipropil-metil-dietoxisilano.
5. La composición de encolante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el formador de película se selecciona entre el grupo de resinas epóxido, resinas de poliéster saturadas o insaturadas, éster de vinilo, o resinas fenólicas, y está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre 40 y 80 % en peso, preferentemente entre 50 y 70 % en peso con respecto al peso total de la composición activa.
6. La composición de encolante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el borato se selecciona del grupo de óxido de boro, tetraborato de sodio, metaborato de potasio, tetraborato de potasio, baborato de amonio, tetrafluoroborato de amonio, tetrafluoroborato de butilamonio, tetrafluoroborato de calcio, fluoroborato de litio, tetrafluoroborato de potasio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de tetrabutylamonio, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, y tetrafluoroborato de cinc, y está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, preferentemente 0,5 y 5 % en peso con mayor preferencia entre 1 y 5 % en peso.
7. La composición de encolante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el lubricante es un éster de polietilenglicol, y está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre 5 y 30 % en peso con respecto al peso total de la composición activa, preferentemente entre 10 y 25 % en peso, con mayor preferencia entre 15 y 22 % en peso.
8. La fibra de vidrio para refuerzo de materiales compuestos que comprende como encolante revestido sobre la superficie de esta el producto de reacción de una composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
9. La fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación precedente, en donde el encolante tiene una solubilidad medida por extracción Soxhlet con tolueno comprendida entre 50 y 98%, preferentemente entre 70 y 95%
10. El material compuesto que comprende una matriz reforzada con fibras de vidrio de conformidad con cualquiera de la reivindicación 8 o 9.
11. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, en donde la matriz se selecciona de resinas termoestables, preferentemente epoxi, poliéster insaturado, éster de vinilo, poliuretano, o un polímero termoplástico, preferentemente polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), polieteretercetona (PEEK), polieterimida (PEI), poliuretano lineal (PU), poliestireno y copolímeros y terpolímeros de estos.

- 5
12. El material compuesto de acuerdo con reivindicación 10 u 11, que comprende entre 60 y 65 % en volumen de fibras de vidrio dispuestas unidireccionalmente, dicho material compuesto que tiene una resistencia a la prueba de emisión corta de acuerdo con ISO14130 de al menos 65 MPa, preferentemente al menos 68 MPa, con mayor preferencia al menos 70 MPa.
- 10
13. El material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende entre 60 y 65 % en volumen de fibras de vidrio dispuestas unidireccionalmente, dicho material compuesto que tiene una resistencia a la tracción a 90° de acuerdo con ISO 527/1 de al menos 40 MPa, preferentemente al menos 50 MPa, con mayor preferencia al menos 55 MPa.
- 15
14. El material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende 63 % en volumen de fibras de vidrio dispuestas unidireccionalmente, dicho material compuesto que tiene una resistencia a la fatiga, como se define en ISO1 3003:2003 para la deformación bajo carga a 0° de 0,12 % a 1,2% de al menos 50.000 ciclos, preferentemente al menos 100.000 ciclos, con mayor preferencia al menos 120.000 ciclos, con la máxima preferencia al menos 150.000 ciclos.
- 20
15. Uso de un material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, para aplicaciones estructurales en los campos de energía, preferentemente turbina eólica, aspas de molinos de viento, convertidores de energía de olas y de la marea; transporte, preferentemente automotriz como ballestas, recipientes a presión, aeroespacial y marino; deportes, preferentemente bicicleta, palos de golf, palos y raquetas; y militar, preferentemente en vehículos blindados.

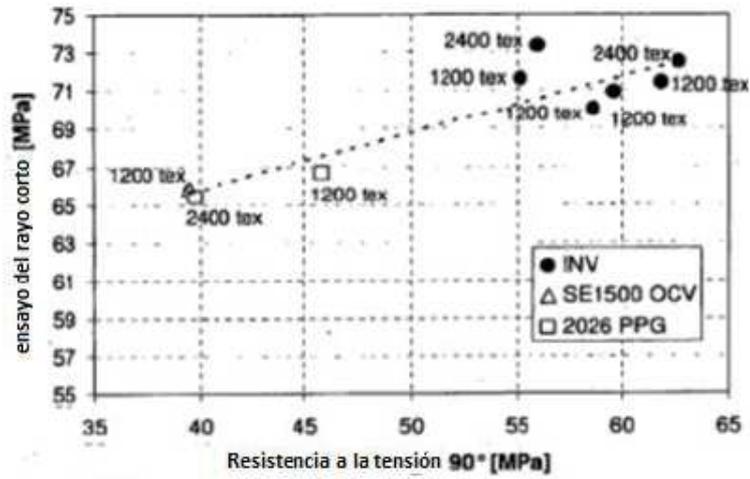


FIGURA 1

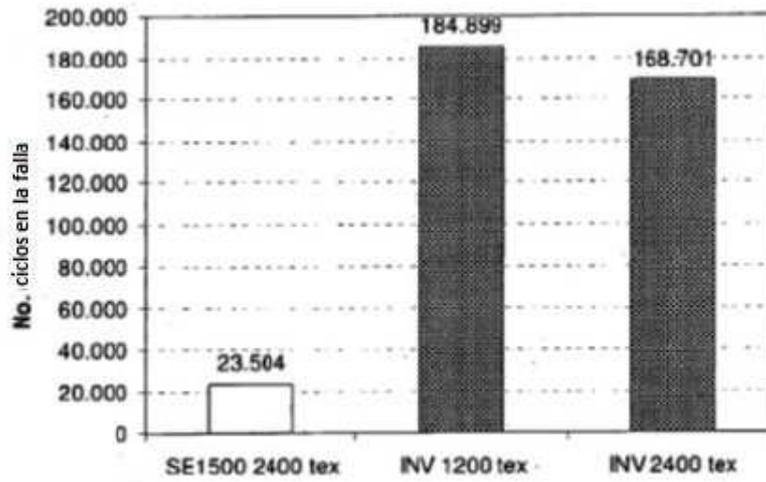


FIGURA 2

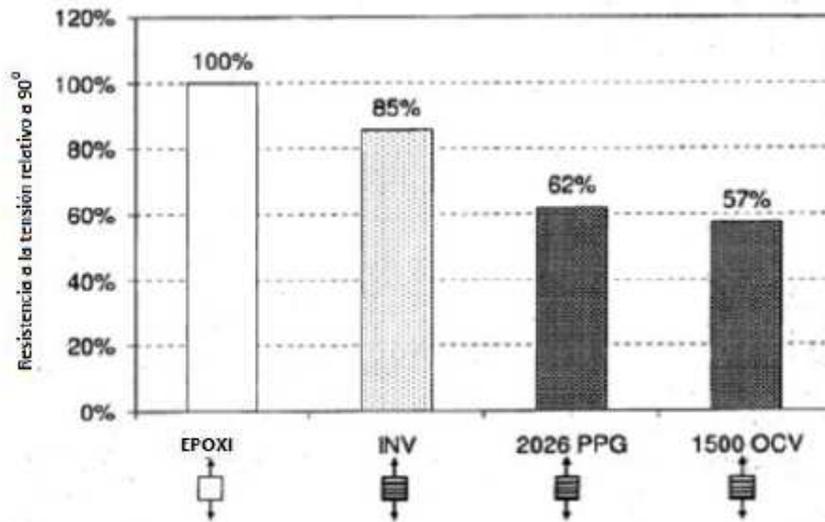


FIGURA 3