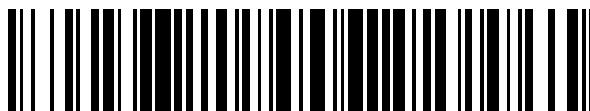


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 855**

51 Int. Cl.:

C03C 25/28 (2006.01)

C03C 25/30 (2006.01)

C03C 25/32 (2006.01)

C03C 25/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2012 E 12745751 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2739582**

54 Título: **Composiciones dimensionantes y métodos de su uso**

30 Prioridad:

01.08.2011 US 201161513879 P

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

07.09.2016

73 Titular/es:

**OCV INTELLECTUAL CAPITAL, LLC (100.0%)
One Owens Corning Parkway
Toledo, OH 43659, US**

72 Inventor/es:

**CEUGNIET, CLAIRE GENEVIEVE y
LOMBINO, DINO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 581 855 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

Composiciones dimensionantes y métodos de su uso

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a una composición dimensionante para hebras de fibra de vidrio, hebras de fibra de vidrio obtenidas recubriendo fibras de vidrio con dicha composición dimensionante, y materiales compuestos que incorporan dichas hebras de fibra de vidrio.

10

Antecedentes de la invención

Las hebras de vidrio de refuerzo se preparan de manera convencional estirando mecánicamente flujos de vidrio fundido que fluyen por gravedad de orificios múltiples de casquillos llenos de vidrio fundido para formar filamentos que se reúnen juntos en hebras base, y después se recogen. Durante el estiramiento de los filamentos de vidrio, y antes de reunirse en hebras, los filamentos de vidrio se cubren con una composición dimensionante, generalmente una composición dimensionante acuosa, usando un rodillo giratorio. La función de la composición dimensionante (también denominada como "apresto") es doble:

15

20

1) durante la fabricación de las hebras, el apresto protege los filamentos contra la abrasión resultante del roce de los filamentos a alta velocidad sobre los miembros de proceso, actuando de este modo como lubricante. También hace posible eliminar las cargas electrostáticas generadas durante el roce. Finalmente, da cohesión a la hebra proporcionando la unión de los filamentos entre si; y

25

2) durante la producción de materiales reforzados, el apresto mejora la humectación del vidrio y la impregnación de la hebra por el material a reforzar. También promueve la adhesión entre el vidrio y el material, dando de este modo como resultado materiales compuestos que tienen mejores propiedades mecánicas.

30

Las composiciones dimensionantes más comúnmente empleadas son composiciones acuosas, y en particular, composiciones dimensionantes acuosas que incluyen un agente formador de película que muestra en particular las ventajas de proporcionar cohesión mecánica al apresto final y proteger las hebras contra el daño mecánico y ataques químicos y ambientales. Esas composiciones dimensionantes están compuestas por más del 80 % en peso de agua y, en consecuencia, tienen una baja viscosidad, generalmente como mucho igual a 5 mPa.s, lo que les permite depositarse fácilmente con dispositivos dimensionantes relativamente sencillos, por ejemplo, usando un rodillo giratorio sobre el que los filamentos de vidrio pasan a alta velocidad. Sin embargo, se producen las siguientes desventajas debido a la presencia de agua en tal alta cantidad:

35

1) la composición dimensionante no se adhiere bien al vidrio cuando la hebra entra en contacto con los diversos elementos que actúan para guiarla hacia la devanadera; se produce un fenómeno de drenado, seguido de proyección centrífuga del apresto bajo el efecto de la velocidad de estiramiento; y

40

2) el agua tiene que eliminarse secando los paquetes de hebras, que tiene como consecuencia la migración selectiva de los constituyentes del apresto en función de su afinidad por el agua y su peso molecular, básicamente del interior al exterior del paquete; como resultado, las propiedades de la hebra no son constantes en toda la longitud del paquete, lo que se refleja en particular por problemas de procesamiento en operaciones de tejido y la aparición de defectos de impregnación (por ejemplo, puntos blancos) en composiciones que tienen una matriz orgánica.

45

Una forma de superar la última desventaja es incluir un agente texturizante en el apresto como se indica en el documento WO 2009/044042. El agente texturizante confiere el aspecto de un gel físico al apresto.

50

Las composiciones dimensionantes que incluyen un agente texturizante con frecuencia comprenden un polímero catiónico, algunas veces denominado como lubricante catiónico (véase, por ejemplo, el documento WO 2009/044042). La estabilidad de dichas composiciones dimensionantes con el tiempo, sin embargo, ha demostrado no ser óptima cuando se usan a escala industrial, donde la fibrización de las hebras de vidrio típicamente avanza hasta 48 o 72 horas sin interrupción. Se ha observado en particular que con el tiempo, la composición dimensionante se agrega sobre el rodillo giratorio, impidiendo de este modo o reduciendo la eficiencia de la fibrización. Sin desear quedar ligando a la teoría, se cree que esto se debe a la interacción del agente texturizante, que comprende grupos aniónicos, y el polímero catiónico, que se ha identificado que comprende al menos aproximadamente un 50 % de grupos catiónicos.

55

60

Por lo tanto, existe la necesidad de una composición dimensionante que sea estable y que no se agregue sobre los elementos de proceso con el tiempo, que muestre una alta viscosidad, que esté sustancialmente libre de migración de los constituyentes del apresto y proporcione valores consistentes de pérdida de ignición (LOI) sobre las hebras.

65

Tal composición dimensionante será beneficiosa en la producción de hebras de vidrio de diversas formas (hebras continuas, cortadas o laminadas, esteras de hebras continuas o cortadas, mallas, telas, tejidos, tejidos de punto, y similares), útiles para reforzar matrices de diferentes naturalezas, por ejemplo, materiales termoplásticos o

termoendurecibles.

Sumario

5 Ahora se ha descubierto que la adición de un polímero catiónico específico a una composición dimensionante que comprende un agente de texturizante mejora la estabilidad y aumenta la viscosidad de la composición dimensionante, mejorando así el procesamiento de la fibra.

10 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente divulgación se refiere a una composición dimensionante que comprende un agente texturizante, un agente formador de película, un agente de acoplamiento, un polímero catiónico que comprende una estructura de polialquilenimina y aditivos, teniendo el polímero catiónico como mucho un 20 % de grupos amino reactivos. En una realización ejemplar, el agente texturizante comprende un succinoglicano. En otra realización, el agente formador de película comprende un compuesto seleccionado entre un acetato de polivinilo, un poliuretano, un poliéster, un compuesto epoxi, y mezclas de los mismos. En otra realización, el agente de acoplamiento comprende un silano o una mezcla de silanos. En otra realización, el polímero catiónico comprende una estructura de polietilenimina.

20 Otro aspecto de la divulgación se refiere a un proceso para preparar la composición dimensionante. En una realización, el proceso comprende hidrolizar el agente de acoplamiento, añadir el polímero catiónico a la solución, y después añadir el agente texturizante a la mezcla resultante.

Un aspecto adicional de la divulgación se refiere a hebras de fibra de vidrio recubiertas con la composición dimensionante.

25 Otro aspecto más de la divulgación se refiere a materiales compuestos hechos de las hebras de vidrio recubiertas con la composición dimensionante.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 muestra la estructura de un xantano y un succinoglicano usados en la composición dimensionante, de acuerdo con una realización ejemplar.
 La figura 2 es una gráfica que muestra la variación de migración en mechas de extremos múltiples.
 La figura 3 es una fotografía que muestra la coloración de mechas de extremos múltiples.
 La figura 4 es una gráfica que muestra la variación de LOI en mechas directas.

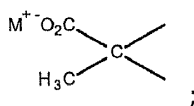
Descripción detallada

Una composición dimensionante, de acuerdo con una realización ejemplar, comprende en peso (contenido de sólidos del extracto seco):

40 de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2 % de un agente texturizante;
 de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 15 % en peso de un agente formador de película;
 de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 4 % en peso de un agente de acoplamiento;
 45 de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 0,5 % de un polímero catiónico que comprende una estructura de polialquilenimina, teniendo el polímero un 20 % o menos de grupos amino reactivos; y
 de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 6 % de un compuesto seleccionado entre un lubricante, un tensioactivo, un agente plastificante, un agente dispersante, aditivos y mezclas de los mismos.

50 En algunas realizaciones ejemplares, el agente texturizante usado en la composición dimensionante es un polisacárido, como xantano o un succinoglicano. En una realización, el xantano se representa por la fórmula (I), como se muestra en la figura 1, en la que:

M = Na, K o 1/2 Ca;
 R₁ = H o -COCH₃;
 55 R₂ y R₃ = H o



o R₂ = H y R₃ = -COCH₃.

60 En otra realización, el succinoglicano se representa por la fórmula (II) como se muestra en la figura 1, en la que:

Ac = -COCH₃;

Suc = $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$;
M = Na, K o 1/2 Ca;

$n \geq 80$.

- 5 En algunas realizaciones ejemplares, la cantidad de agente texturizante en la composición dimensionante (contenido de sólidos del extracto seco) está en el intervalo de aproximadamente el 0,15 % a aproximadamente el 0,5 % en peso.
- 10 El agente formador de película tiene varias funciones: hace posible proteger los filamentos de vidrio contra la abrasión durante el estiramiento, por un lado, y la hebra contra ataques químicos y ambientales, por otro lado. También confiere integridad en la hebra. Finalmente, mejora la compatibilidad de la composición dimensionante con la matriz que se va a reforzar. La elección del agente formador de película depende en gran medida de la naturaleza química del material a reforzar.
- 15 En algunas realizaciones ejemplares, el agente formador de película se selecciona entre acetatos de polivinilo (homopolímeros o copolímeros de acetato de vinilo, por ejemplo, copolímeros de acetato de vinilo y de etileno), poliésteres, poliéteres, compuestos epoxi, poliacrílicos (es decir, homopolímeros o copolímeros de derivados de ácido acrílico), poliuretanos y mezclas de los mismos. El agente formador de película puede seleccionarse entre acetatos de polivinilo, compuestos epoxi, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el contenido del agente formador de película (contenido de sólidos del extracto seco) está en el intervalo de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 10 % en peso de la composición dimensionante. El agente formador de película está generalmente en forma de una emulsión, que puede contener al menos un tensioactivo.
- 20
- 25 La composición dimensionante de la divulgación también comprende un agente de acoplamiento, que asegura que el apresto se una a la superficie del vidrio. El agente de acoplamiento puede ser un compuesto hidrolizable, por ejemplo, un compuesto que puede hidrolizarse en presencia de un ácido, tal como ácido acético, ácido láctico o cítrico. En una realización, el agente de acoplamiento se selecciona entre silanos, tales como γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -acriloliloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloliloxi-propiltrimetoxisilano, poli(oxietileno/oxipropileno)-trimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, fenilaminopropiltrimetoxisilano, estirilaminoetil-aminopropiltrimetoxisilano y terc-butilcarbamoilpropiltrimetoxisilano; siloxanos, tales como 1,3-diviniltetraetoxidisiloxano; titanatos; zirconatos, en particular, aluminio zirconatos; y mezclas de los mismos. El agente de acoplamiento puede ser un silano o una mezcla de silanos.
- 30
- 35 La composición dimensionante de la divulgación comprende un polímero catiónico, que comprende una estructura de polialquilenimina, teniendo dicho polímero catiónico un 20 % o menos de grupos amino reactivos, y en algunas realizaciones de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % de grupos amino reactivos. El polímero catiónico actúa como un adyuvante de procesamiento durante el procesamiento de la fibra. Las polialquilenimas útiles en la composición dimensionante incluyen cualquier polialquilenimina que tenga grupos amino reactivos adecuados para la reacción con un ácido carboxílico, en particular, ácidos carboxílicos que tengan de 2 a 18 átomos de carbono, en algunas realizaciones, de 2 a 9 átomos de carbono. En una realización, la polialquilenimina es una polietilenimina, en particular, una polietilenimina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.000. En otra realización, la polialquilenimina se hace reaccionar con una mezcla de dos o más ácidos carboxílicos, por ejemplo, una mezcla de un ácido carboxílico C_2 y ácido carboxílico C_9 . Como se usa en el presente documento, las expresiones "estructura de polialquilenimina" o "estructura de polietilenimina" se refieren a esa porción del derivado polimérico resultante que se obtiene a partir del material inicial de polialquilenimina original. Además como se usa en el presente documento, la expresión "grupo amino reactivo" se referirá a cualquier átomo de nitrógeno primario o secundario en una polialquilenimina. Por lo tanto, un polímero catiónico adecuado para su uso en las composiciones dimensionantes de la divulgación es una polialquilenimina que comprende como mucho un 20 % de átomos de nitrógeno primarios o secundarios. Tal polialquilenimina puede obtenerse como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.399.741. La cantidad de polímero catiónico en la composición dimensionante (contenido de sólidos del extracto seco) puede estar en el intervalo de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 3 % en peso.
- 40
- 45
- 50
- 55 La composición dimensionante de la divulgación también comprende uno o más compuestos seleccionados entre un lubricante, un tensioactivo, un agente plastificante, un agente dispersante, aditivos, y combinaciones de los mismos, cuya función es promover la suspensión y hacer posible la dispersión homogénea de los diferentes constituyentes de la composición, evitando a la vez los problemas de separación de las fases líquidas, y proporcionar una humectación eficiente y rápida de las hebras durante la fabricación de los compuestos.
- 60
- 65 Los lubricantes adecuados para su uso en la composición dimensionante de la divulgación incluyen un éster de ácido graso opcionalmente alcoxilado (por ejemplo, etoxilado), tal como, por ejemplo, laurato de decilo, palmitato de isopropilo, palmitato de cetilo, estearato de isopropilo, estearato de butilo, estearato de isobutilo, trioctanoato de trimetilolpropano o tridecanoato de trimetilolpropano; un derivado de alquilfenol, por ejemplo octilfenol etoxilado; un alcohol graso opcionalmente alcoxilado (por ejemplo, etoxilado), tal como, por ejemplo, laurato o estearato de polietilenglicol que comprende grupos terminales metilo, y en algunas realizaciones que comprende menos de 10

unidades de oxietileno; sales de amina grasa, y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos adecuados para su uso en las composiciones dimensionantes de la divulgación incluyen compuestos polialcoxilados alifáticos o aromáticos que están opcionalmente halogenados, tales como alquilfenoles etoxilados/propoxilados, y en algunas realizaciones, incluyendo de 1 a 30 grupos de óxido de etileno y de 0 a 15 grupos de óxido de propileno, bisfenoles etoxilados/propoxilados, y en algunas realizaciones incluyendo de 1 a 40 grupos de óxido de etileno y de 0 a 20 grupos de óxido de propileno, alcoholes grasos etoxilados/propoxilados, cuya cadena de alquilo puede comprender de 8 a 20 átomos de carbono, e incluyendo de 2 a 50 grupos de óxido de etileno y hasta 20 grupos de óxido de propileno. Estos compuestos polialcoxilados pueden ser copolímeros de bloque o aleatorios.

Los aditivos adecuados para su uso en las composiciones dimensionantes de la descripción incluyen:

- agentes complejantes, tales como un derivado de EDTA, un derivado de ácido gálico o un derivado de ácido fosfórico;
- derivados de fosfito;
- agentes antiespumantes, tales como una silicona y un aceite vegetal;
- un poliol;
- agentes antiestáticos;
- un ácido usado para controlar el pH durante la hidrólisis del agente de acoplamiento, por ejemplo, ácido acético, ácido láctico o ácido cítrico.

La cantidad de lubricante, tensioactivo, agente plastificante, agente dispersante, aditivos, o combinaciones de los mismos en la composición dimensionante (contenido de sólidos del extracto seco) puede estar en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso.

La cantidad de agua usada para preparar la composición dimensionante se determina para obtener un contenido de sólidos (extracto seco) que varíe de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 15 % en peso. La composición dimensionante de acuerdo con la divulgación tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 mPa.s, en algunas realizaciones de aproximadamente 80 a aproximadamente 250 mPa.s (según se midió con un viscosímetro Brookfield a 20 °C con un huso #2).

La composición dimensionante de la divulgación puede prepararse por un proceso que comprende las etapas de:

- a) hidrolizar el agente de acoplamiento;
- b) añadir el polímero catiónico a la solución obtenida de este modo;
- c) añadir el agente texturizante a la mezcla resultante;
- d) añadir al menos un agente formador de película, el agente seleccionado entre un lubricante, un tensioactivo, un agente plastificante, un agente dispersante, aditivos, y combinaciones de los mismos a la mezcla resultante; y
- e) añadir opcionalmente otro agente formador de película a la mezcla resultante.

La hidrólisis del agente de acoplamiento requiere una gran cantidad de agua, es decir, al menos aproximadamente un 30 %, y en algunas realizaciones al menos aproximadamente un 50 %, del volumen de la composición dimensionante final. Cuando el agente de acoplamiento comprende un silano diferente a un aminosilano, la hidrólisis se realiza a un pH ligeramente ácido, por ejemplo, pH 4-4,5, tras la adición de un ácido, tal como ácido acético, ácido láctico o ácido cítrico. Si se usan varios agentes de acoplamiento, puede ser preferible solubilizar cada agente a su vez.

La adición del polímero catiónico, que puede estar disponible como una solución, al agente de acoplamiento hidrolizado en una gran cantidad de agua, dará como resultado que el polímero se diluya.

El agente texturizante está generalmente disponible como un polvo. Su adición a la mezcla de agentes de acoplamiento hidrolizados y polímero catiónico debe controlarse, de manera que se evite la agregación del polvo y el polvo se hidrate completamente. Para este fin, se recomienda añadir lentamente el agente texturizante (por ejemplo, adición "grano a grano") con un agitación suficiente para asegurar que se obtenga un gel homogéneo. Esto puede hacerse usando una máquina de dispersión, por ejemplo, un agitador de corte alto. Una máquina de dispersión adecuada está disponible en la empresa Alemana IKA. La ausencia de polvo agregado en la mezcla puede verificarse por granulometría.

La composición dimensionante puede comprender varios agentes formadores de película. En tal caso, se añade al menos un agente formador de película en la etapa d). Dependiendo de la naturaleza de la composición dimensionante, el agente formador de película también puede añadirse después de completar la etapa d).

En algunas realizaciones ejemplares, puede añadirse más cantidad de agua después de la etapa d) o la etapa e) para ajustar el contenido de sólidos de la composición dimensionante al valor deseado.

La composición dimensionante de la divulgación puede usarse para preparar hebras de fibra de vidrio. Por lo tanto, otro aspecto de la divulgación se refiere a una hebra de fibra de vidrio que comprende una pluralidad de fibras de vidrio individuales recubiertas con la composición dimensionante como se ha definido anteriormente.

- 5 Como se usa en el presente documento, el término "hebras" se refiere a las hebras base resultantes de la reunión, bajo el casquillo, de una multitud de filamentos, y los productos obtenidos a partir de esas hebras, y en particular, los montajes de esas hebras en forma de mechas. Las mechas pueden ser mechas directas o mechas de extremos múltiples. Las mechas directas se obtienen reuniendo juntos filamentos directamente bajo el casquillo y enrollándolos en un soporte giratorio. Las mechas de extremos múltiples se obtienen por un proceso de dos etapas:
- 10 En primer lugar, se obtienen las tortas reuniendo filamentos y dividiéndolos en varios manojos y enrollándolos en un paquete cilíndrico; después, las mechas se obtienen montando varias tortas secas juntas.

Las fibras de vidrio usadas en la preparación de las hebras de acuerdo con la divulgación pueden fabricarse de cualquier tipo de vidrio, en algunas realizaciones de vidrio E, vidrio E-CR, vidrio R, vidrio S o vidrio AR, en algunas realizaciones aún de vidrio E, vidrio E-CR o vidrio R.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición dimensionante acuosa se deposita sobre los filamentos antes de que se reúnan en hebras base. El agua normalmente se elimina secando las hebras después de la recolección en condiciones de temperatura y duración que hagan posible alcanzar un contenido de agua de menos del 0,25 %, en algunas realizaciones de menos del 0,1 %. Generalmente, el secado se realiza lleva a una temperatura que varía de 100 °C a 150 °C durante 10 a 30 horas, dependiendo del tipo de paquete y el contenido de agua inicial.

La cantidad de apresto depositado sobre la hebra de fibra de vidrio está en el intervalo de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 5 % en peso.

El diámetro medio (según se determinó por microscopía óptica) de los filamentos de vidrio está generalmente en el intervalo de aproximada 10 a aproximadamente 24 µm. La densidad lineal de la hebra puede variar de aproximadamente 300 a aproximadamente 4800 tex (valor del vidrio descubierto), dependiendo de la aplicación buscada.

Las hebras de fibra de vidrio de la divulgación pueden usarse como refuerzo para materiales termoplásticos o termoendurecibles, en algunas realizaciones, para materiales compuestos termoendurecibles. Por lo tanto, un aspecto adicional de la divulgación se refiere a un material compuesto que comprende hebras de fibra de vidrio opcionalmente tejidas como se ha definido anteriormente. El material compuesto puede tener un contenido de vidrio en el intervalo de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 % en peso.

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones ejemplares de la divulgación. En estos ejemplos se usaron los siguientes constituyentes.

40 Agente formador de película

Vinamul® 8828, disponible en Celanese: emulsión acuosa de polímero a base de acetato de vinilo y N-metilolacrilamida; contenido de sólidos: 52 %

45 Vinamul® 8852, disponible en Celanese: emulsión acuosa de acetato de polivinilo; peso molecular = 50.000; contenido de sólidos: 55 %

Filco® 310 STD, disponible en Coim: emulsión acuosa de resina epoxi modificada; contenido de sólidos: 52 %
AD-502, disponible en AOC; emulsión de resina epoxi; contenido de sólidos: 47 %

50 Agente de acoplamiento

Silquest® A-174, disponible en GE Silicones: gama-metacrioloxipropiltrimetoxisilano; contenido de sólidos: 82 %

Silquest® A-187, disponible en GE Silicones: gama-glicidoxipropiltrimetoxisilano; contenido de sólidos: 71 %

55 Silquest® A-1100, disponible en GE Silicones: gama-aminopropiltriethoxisilano; contenido de sólidos: 61 %

Agente texturizante

Rheozan®, disponible en Rhodia: succinoglicano; contenido de sólidos: 100 %

60 Polímero catiónico

Katax® 6760, disponible en Pulcra: poliamidas de ácido acético, de ácidos carboxílicos C5-C9 y de dietilentriaminoetiliminina; valor de amina total = 180-260; valor de amina terciaria total = aproximadamente 50 % del valor de amina total; índice de ácido (% de ácido acético) = 14-16; contenido de sólidos: 50 %

65 Polímero a base de polietilenamina (PEI), obtenido como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.399.741; valor de amina total = 180-220; valor de amina terciaria total = al menos 80 % del valor de amina total;

índice de ácido (% de ácido ascético) = 30-40; contenido de sólidos: 70 %.

Lubricante, tensioactivo, otros aditivos

- 5 K-flex® 500, disponible en Noveon: dibenzoato de dietilen/dipropilenglicol; contenido de sólidos: 100 %
 Radasurf® 7403, disponible en Oleon; monooleato de PEG-400 11.6
 Mono-PE disponible en Hercules; mono pentaeritritol; contenido de sólidos: 100 %
 Katax® 6660A, disponible en Pulcra; agente antiestático de amonio cuaternario.

10 **Ejemplos 1-2 y Ejemplo comparativo 1**

Las composiciones dimensionantes se prepararon como se indica a continuación.

- 15 a) Los agentes de acoplamiento se hidrolizaron en presencia de ácido acético (pH 4.5-5); esto se hizo, para cada agente de acoplamiento, con agitación a temperatura ambiente aproximadamente 20-30 min. El volumen de agua fue un 30 % del volumen del apresto (ej. 1 y ej. comp. 1) o un 60 % del volumen del apresto (ejemplo 2).
- b) Después, se añadió una solución acuosa del polímero catiónico a los agentes de acoplamiento hidrolizados;
- c) Cuando estuvo presente, el agente texturizante se añadió entonces lentamente a la mezcla obtenida en la etapa b) en agitación cortante alta (aparato disponible en IKA)
- 20 d) Después, se añadieron los agentes formadores de película Vinamul® 8828 y Vinamul® 8852 a la mezcla resultante, seguido del agente plastificante.
- e) A la mezcla resultantes se le añadió el agente formador de película Filco® 310.
- f) Finalmente, se añadió agua a la mezcla para ajustar el contenido de sólidos al valor deseado.

25 Preparación de la mecha - ejemplos 1 y 2

El vidrio E fundido se estiró de un casquillo que tenía 2400 orificios para obtener filamentos de vidrio, teniendo cada filamento de vidrio un diámetro igual a 14 µm. La composición dimensionante se aplicó a los filamentos de vidrio usando un rodillo de dimensionamiento de "baño completo", usándose después los filamentos para preparar tortas, cada una hecha de seis manojos de 80 tex (por lo tanto, la densidad lineal de cada torta fue de 480 tex). Se montaron 5 tortas para preparar una mecha de 2400 tex. La mecha se secó y se curó durante 13 horas a una temperatura de entre 100 °C y 140 °C.

35 La composición del apresto (% en peso de cada constituyente), las propiedades del apresto y de las hebras de vidrio se dan en la Tabla 1.

Preparación de la mecha - ejemplo comparativo 1

40 El vidrio E fundido se estiró desde un casquillo que tenía 3200 orificios para obtener filamentos que tenían un diámetro igual a 15,6 µm. La composición dimensionante se aplicó a los filamentos de vidrio usando un rodillo de dimensionamiento giratorio, usándose después los filamentos para preparar tortas, cada una constituida por diez manojos de 80 tex (por lo tanto, la densidad lineal de cada torta fue de 800 tex). Se montaron tres tortas para preparar una mecha de 2400 tex. La mecha se secó y se curó durante 13 horas a una temperatura de entre 100 °C y 140 °C.

45 La composición del apresto (% en peso de cada constituyente), las propiedades del apresto y de la hebra de vidrio se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. Comp. 1 |
|-----------------|-------|-------|-------------|
| Ácido acético | 0,104 | 0,104 | 0,104 |
| Silquest A-174 | 0,29 | 0,29 | 0,29 |
| Silquest A-1100 | 0,19 | 0,19 | 0,19 |
| PEI | 0,1 | 0,1 | - |
| Katax 6760 | - | - | 0,194 |
| Rheozan | 0,18 | 0,22 | - |
| Vinamul 8828 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Vinamul 8852 | 3,58 | 3,58 | 3,58 |
| Filco 310 STD | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| K-Flex 500 | 0,26 | 0,26 | 0,26 |

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. Comp. 1 |
|--------------------------|-------|-------|-------------|
| Apresto | | | |
| Viscosidad (cP) | 120 | 220 | <5 |
| Contenido de sólidos (%) | 10,0 | 9,45 | 8,74 |
| Hebra | | | |
| LOI (%) | 1,23 | 1,16 | 1,26 |
| Densidad lineal (Tex) | 2333 | 2408 | 2400 |
| Pelusa (mg/kg) | 9 | 7,2 | 12 |
| Rigidez (mm) | 155 | 135 | 168 |
| Solubilidad en acetona | nd | 62 | 60 |
| nd: no determinado | | | |

La figura 2 muestra la LOI en función de la longitud de la hebra desenrollada de la parte externa de una torta hecha de acuerdo con el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1. Puede observarse que la variación de la LOI es mínima para la torta hecha de acuerdo con el Ejemplo 1, mientras que LOI varía en un grado significativo para la torta hecha de acuerdo con el ejemplo comparativo 1.

La figura 3 muestra la coloración de las tortas hechas de acuerdo con el Ejemplo 1 (parte superior izquierda y parte inferior derecha) y el ejemplo comparativo 1 (parte superior derecha y parte inferior izquierda). Se observó que las tortas hechas de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 presentaron un color amarillo no deseado.

Ejemplo 3 y Ejemplo Comparativo 2

Las composiciones dimensionantes se prepararon como se indica a continuación.

- Los agentes de acoplamiento se hidrolizaron en presencia de ácido acético (pH 4-4,5); esto se hizo, para cada agente de acoplamiento, con agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 20-30 min. El volumen de agua fue el 70 % del volumen del tamaño.
- Después, se añadió una solución acuosa del polímero catiónico a los agentes de acoplamiento hidrolizados.
- Después, se añadió lentamente el agente texturizante a la mezcla obtenida en la etapa b) en agitación cortante alta (aparato disponible en IKA).
- Después, a la mezcla resultante se le añadió Radiesurf 7403 seguido del Mono PE en solución acuosa y, cuando estuvo presente, el agente antiestático.
- El agente formador de película se añadió a la mezcla resultante.
- A la mezcla se le añadió finalmente agua para ajustar el contenido de sólidos al valor deseado.

El vidrio E-CR fundido se estiró de un casquillo que tenía 4000 orificios para obtener filamentos de vidrio, teniendo cada filamento de vidrio un diámetro igual a 17 μm . La composición dimensionante se aplicó a los filamentos de vidrio usando un rodillo de dimensionamiento de "baño completo", reuniéndose entonces los filamentos juntos en una hebra enrollada en forma de mecha con un peso igual a 25 kg. La mecha se secó a 130 °C durante 20 horas.

La composición del apresto (% en peso de cada constituyente), las propiedades del apresto y de la hebra de vidrio se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

| | Ej. 3 | Ej. comp.2 |
|----------------|-------|------------|
| Ácido acético | 0,04 | 0,04 |
| Silquest A-174 | 0,505 | 0,581 |
| Silquest A-187 | 0,351 | 0,403 |
| PEI | 0,08 | - |
| Katax 6760 | - | 0,088 |
| Rheozan | 0,22 | - |
| Radiesurf 7403 | 1,147 | 1,318 |
| Mono PE | 0,024 | 0,028 |
| AD 502 | 7,64 | 9,346 |
| Katax 6660A | - | 0,069 |

| | Ej. 3 | Ej. comp.2 |
|----------------------------------|-------|------------|
| Apresto | | |
| Viscosidad (cP) | 130 | <5 |
| Contenido de sólidos (%) | 5,5 | 5,66 |
| Hebra | | |
| LOI (%) | 0,55 | 0,53 |
| Densidad lineal (Tex) | 2346 | nd |
| Tenacidad (N/Tex) | 0,40 | 0,45 |
| Pelusa (mg/kg) | 15 | 18 |
| Eficacia de dimensionamiento (%) | 97 | 90 |
| nd = no determinado | | |

La figura 4 muestra la LOI en función de la longitud de la mecha externa. Puede observarse que la LOI no varía significativamente para la mecha hecha de acuerdo con el ejemplo 3, mientras que aumenta fuera de la mecha hecha de acuerdo con el ejemplo comparativo 2. Este aumento se debe a la migración de los ingredientes de tamaño polar durante la etapa de secado de la mecha.

Las figuras 5 y 6 muestran la LOI en función de la posición de la hebra alrededor de las bobinas: alta - H; baja - L; o mitad de la altura de mecha - M en mechas hechas de acuerdo con el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2, respectivamente. Cada figura muestra los resultados para tres mechas diferentes. Puede observarse que la LOI es menos propensa a intervariabilidad (entre las vueltas alta y baja y la altura de mecha media) para la mecha hecha de acuerdo con el Ejemplo 3. Una mejor consistencia de LOI dará mejores propiedades mecánicas en compuestos preparados a partir de la misma.

Ejemplo 4

Se usaron hebras de vidrio de acuerdo con el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2 para formar placas compuestas de 2 mm de espesor que comprendían hebras paralelas en las condiciones expuestas en el estándar ISO 1268-5 usando una resina de poliéster disponible en la empresa Reichhold con el nombre comercial Polytite® 413. Las placas se trataron con calor a 60 °C durante 16 horas.

Se cortaron especímenes de prueba de las placas y se trataron durante 24 horas en agua hirviendo. Se midió la resistencia a la tracción de los especímenes de prueba en la dirección de la fibra. La resistencia a la flexión en tres puntos de los especímenes de prueba se midió en la dirección transversal. Las propiedades mecánicas de las placas compuestas (media de los especímenes de prueba muestras cuando estaban disponibles) se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

| | Ej. 3 | Ej. comp. 2 |
|--|-------|-------------|
| Resistencia a la tracción (MPa) | 1089 | 1318 |
| Fracción de fibra en volumen (%) | 57 | 58 |
| Resistencia a la tracción a una fracción de fibra al 60 % en volumen (MPa) | 1154 | 1362 |
| Resistencia a la flexión (inicial, MPa) | 66 | 59 |
| Resistencia a la flexión (después de envejecimiento en húmedo, MPa) | 32 | 30 |
| Pérdida en resistencia a la flexión (%) | 51 | 49 |

Los resultados anteriores muestran que los compuestos hechos de acuerdo con la divulgación conservan buenas propiedades mecánicas que son compatibles con su uso como refuerzo para materiales termoplásticos o termoendurecibles.

Medidas de las Propiedades

La viscosidad de la composición dimensionante, expresada en cP (mPa.s), se midió usando un viscosímetro Brookfield LVF equipado con un huso del tipo LV en las siguientes condiciones: el huso se sumergió en 500 g de composición dimensionante presente en un recipiente cilíndrico con una diámetro de 9 cm, el huso (un uso n.º 2 (#2)) se giró a 60 rpm durante 1 minuto, y la viscosidad se midió a 20 °C.

La pérdida de ignición (LOI) de las hebras vidrio, expresada como %, se midió de acuerdo con el estándar ISO 1887.

ES 2 581 855 T3

La tenacidad de las hebras de vidrio, expresada en N/tex, se evaluó midiendo la fuerza de rotura por tracción en las condiciones definidas por el estándar ISO 3341.

5 La "pelusa" de las hebras de vidrio, dada en mg por 1 kg de la hebra probada, hace posible evaluar la resistencia a la abrasión de una hebra. Se midió pesando la cantidad de material que se separa de la hebra después de que esta última ha pasado sobre una serie de 2, 4 o 6 barras de cerámica cilíndricas colocadas de manera que el ángulo de deflexión de la hebra en cada barra sea igual a 90°.

10 La resistencia a la tracción del compuesto, expresada en MPa, se midió de acuerdo con el estándar ISO 527-5.

La fracción de fibra en volumen del compuesto, expresada como %, se midió de acuerdo con el estándar ISO 1172.

15 La resistencia a la flexión de la composición, expresada en MPa, se midió de acuerdo con el estándar ISO 14125 (inicial y después del envejecimiento).

REIVINDICACIONES

1. Una composición dimensionante para hebras de fibra de vidrio, comprendiendo la composición dimensionante, en peso de contenido de sólidos de extracto seco:
- 5 0,1 % al 2 % de al menos un agente texturizante;
 2 % al 15 % de al menos un agente formador de película;
 0,1 % al 4 % de al menos un agente de acoplamiento;
 0,01 % al 0,5 % de al menos un polímero catiónico que comprende una estructura principal polialquilenimina, teniendo dicho polímero catiónico el 20 % o menos de grupos amino reactivos; y
 10 0,1 % al 6 % de al menos un compuesto seleccionado entre un lubricante, un tensioactivo, un agente plastificante, un agente de dispersión, aditivos, y mezclas de los mismos.
2. La composición dimensionante de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente texturizante se selecciona entre xantano y succinoglicano.
3. La composición dimensionante de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende del 0,15 % al 0,5 % en peso de agente texturizante.
- 20 4. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el agente de acoplamiento se selecciona entre silanos, siloxanos, titanatos, zirconatos, y mezclas de los mismos.
5. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el agente de acoplamiento es un silano o una mezcla de silanos.
- 25 6. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicho polímero catiónico tiene del 0,1 % al 10 % de grupos amino reactivos.
7. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la polialquilenimina es una polietilenoimina.
- 30 8. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el agente formador de película se selecciona entre un acetato de polivinilo, un poliéster, un poliéter, un compuesto epoxi, un poliacrílico, un poliuretano, y mezclas de los mismos.
- 35 9. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende del 2 % al 10 % en peso del agente formador de película.
10. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende del 0,1 % al 4 % en peso de al menos un compuesto seleccionado entre un lubricante, un tensioactivo, un agente plastificante, un agente dispersante, un aditivo, y mezclas de los mismos.
- 40 11. La composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 20 mPa.s a aproximadamente 500 mPa.s.
- 45 12. Una hebra de fibra de vidrio que comprende una pluralidad de fibras de vidrio individuales recubiertas con la composición dimensionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. La hebra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 12, donde la cantidad de composición dimensionante depositada sobre la hebra de fibra de vidrio está en el intervalo de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 5 % en peso.
- 50 14. La hebra de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13, donde las fibras de vidrio están fabricadas de vidrio E, vidrio E-CR, vidrio R, vidrio S, o vidrio AR.
- 55 15. Un material compuesto que comprende al menos un material orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos, y la hebra de fibra de vidrio como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.
- 60 16. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 15, que tiene un contenido de vidrio en el intervalo de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 % en peso.

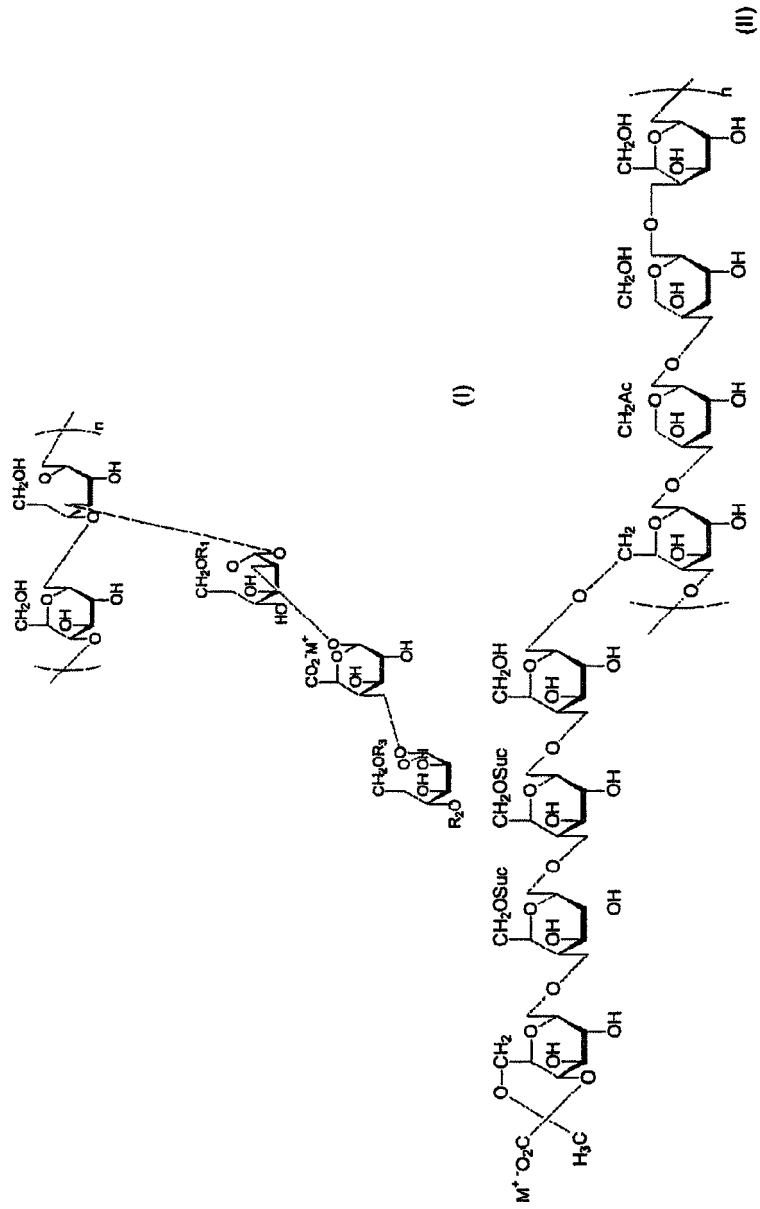


FIGURA 1

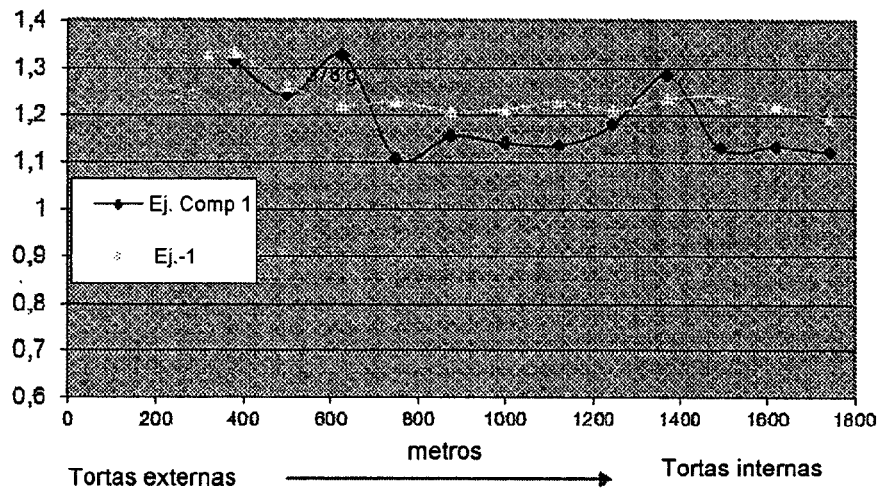


FIGURA 2



FIGURA 3

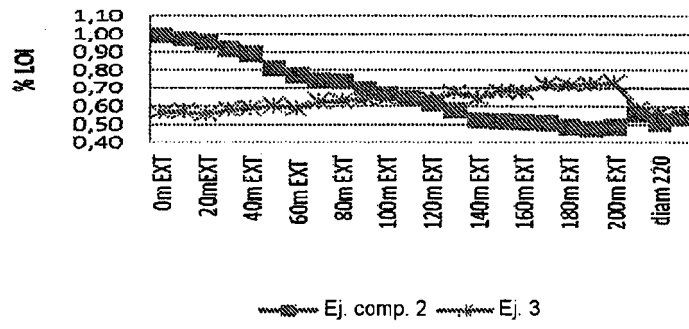


FIGURA 4

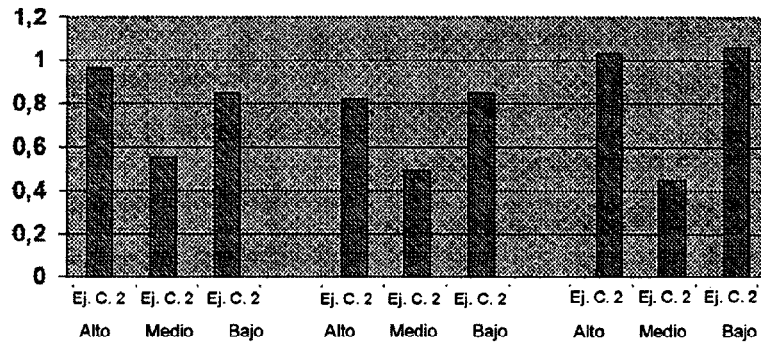


FIGURA 5

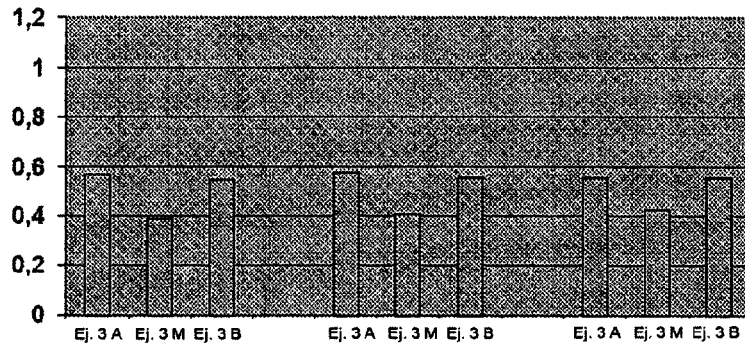


FIGURA 6