

AÑO 1.957

Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de ~~SUECIA~~

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **20** años, en España

a favor de

Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, de nacionalidad

SUECIA domiciliado en **SUECIA**

calle de núm.

por:

"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLA PARA FIBRAS INORGANICAS"

Nº 2072

Agente Sr. **PLAZA**

236.368



236368

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE ALL-ANNA SVENSKA ELEKTRISKA AKTIEBOLAGET, DE
NACIONALIDAD SUECA, RESIDENTE EN SUECIA,

s o b r e:

"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLA PARA
FIBRAS INORGANICAS"



El presente invento se refiere a colas para fibras inorgánicas, especialmente fibras de vidrio.

Es posible producir fibras de vidrio de modo que el vidrio fundido sea hilado rápidamente desde varias boquillas dispuestas en el fondo del recipiente de fusión, generalmente un crisol de platino. Las fibras de vidrio obtenidas de esta manera se reúnen mediante medios de guía en un haz paralelo arrollado en un cilindro giratorio que ejerce la tracción. A fin de hacer posible el tratamiento textil posterior, que consiste en desarrollar, retorcer, bobinar y tejer el hilo obtenido, se aplica a dichos medios de guía una composición para encolar. Las posibilidades de llevar a cabo las diferentes etapas de fabricación dependen en gran parte de las propiedades de la cola. El objeto de dicha cola es aglutinar las fibras separadas en un hilo y lubricarlas a fin de impedir, por un lado, el desgaste entre las fibras, y, por otro, entre las fibras y los medios mecánicos necesarios para el tratamiento textil. Si no se emplea una composición para encolar adecuada, la resistencia del hilo puede ser demasiado baja, y su superficie demasiado áspera para dicho tratamiento. El hilo o sus fibras separadas entonces pueden romperse o resultar sueltas e inadecuados para el tratamiento textil posterior.

Todas las composiciones para encolar que permiten el tratamiento textil conocido hasta ahora, proporcionarán dichos hilos, cintas ó tejidos, que cuando se emplean en plásticos reforzados producirán laminados de propiedades mecánicas inadecuadas, especialmente si están expuestos a la humedad o al agua. Dichas composiciones para encolar consisten en soluciones o emulsiones acuosas, que comprenden destrina, almidón, gelatina compuestos de celulosa, alcohol del polivinilo, acetato de polivinilo o com



puestos análogos, diferentes tipos de aceites o grasas minerales ó vegetales y pequeñas cantidades de agentes emulsionantes, estabilizadores y agentes catiónicos y antiestáticos.

- 5.- A fin de permitir que los productos de fibra de vidrio tratados con composiciones para encolar del tipo antes mencionado, sean utilizados para reforzar plásticos, ha sido necesario suprimir la cola y aplicar un agente adhesivo a la superficie de las fibras. Si no se suprimen los agentes que contienen aceites antes del refuerzo, servirán como agentes desaglutinantes, impidiendo que las fibras de vidrio sean impregnadas de resina. Mediante el agente adhesivo se obtendrá una buena adherencia entre las fibras de vidrio y la resina, así como un laminado que es de mayor resistencia mecánica y, sobre todo, de mayor resistencia a la humedad y al agua que si no se hubiese empleado la composición adhesiva.
- 10.-
- 15.-

- Para aumentar la adhesión de las resinas a las fibras de vidrio utilizadas en laminados, se han empleado, por una parte compuestos de cromo, que comprenden grupos orgánicos no saturados, por ejemplo cloruro de metacrilato de cromo y diferentes tipos de compuestos orgánicos de silicio hidrolizables conteniendo grupos hidrolizables, por ejemplo, grupos halógenos, amino-alcoxi o aroxi y grupos capaces de reaccionar con resinas por ejemplo grupos alquencil, alquenoxi y aroxi, como grupos fenoxi y resorcinoxi. Como ejemplos de algunos compuestos de silicio de estos tipos se mencionan los siguientes: viniltrietoxilano, viniltriclorosilano, aliltriclorosilano, deatildietoxisilano y alilmetildietoxisilano. Todos los citados grupos hidrolizables y reactivos en los compuestos orgánicos de silicio y pueden contener también sustituyentes. Los compuestos orgánicos de silicio pueden consistir también en siloxanولاتos y siloxanos de diferentes
- 20.-
- 25.-
- 30.-

236368



peso molecular.

5.-
10.-
Principalmente, pueden emplearse dos procedimientos diferentes para eliminar la cola de los productos de fibra de vidrio, antes del tratamiento posterior con agentes adhesivos: o se calientan los productos de fibra de vidrio hasta una temperatura de 300 a 400°C. durante varias horas, en cuyo caso la cola se descompone, se volatiliza, o se lavan los productos de fibras de vidrio alternativamente en disolventes grasos y en agua. La eliminación de la cola y la aplicación de un agente adhesivo requiere operaciones especiales, así como equipo especial, y los productos de fibra de vidrio serán delicados de manejar después de la eliminación de la cola, debido a la ausencia de aglutinantes y lubricantes.

15.-
20.-
Virtualmente, ha sido conocido el empleo de una cola para hilos de vidrio sin retorcido, que puede utilizarse también provechosamente para reforzar laminados, pero no ha sido posible usar dicha cola en la elaboración de hilos retorcidos o productos de los mismos, porque la adherencia y la lubricación entre las fibras separadas entonces no permitirán el tratamiento textil posterior.

25.-
Por otra parte, el presente invento se refiere a una cola que, después de ser aplicada en el estirado, cumplirá su labor durante el tratamiento textil y que no tendrá que ser eliminada, porque es también un agente adhesivo para aumentar la adhesión entre las fibras de vidrio y la resina. Las operaciones especiales, así como el equipo especial antes mencionados, no serán necesarios entonces, y el producto final resultará más barato y, a la vez, disminuirá el tiempo de fabricación.

30.-
Una cola según el invento tiene tales propiedades, que dará productos de fibra de vidrio con tan buena adherencia a las

236368



resinas como dichos productos de fibra de vidrio en cuya fabrica-
ción debe eliminarse la cola y aplicarse una composición adhesiva,
y, al mismo tiempo, proporcionará tan buena manejabilidad textil
como la que tienen hasta ahora los acabados hasta ahora.

5.- La característica principal del invento es que el acabado
consiste en una emulsión que comprende un agente adhesivo, un
aglutinante, consistente en altos compuestos moleculares, y un
disolvente y plastificante para resinas.

10.- Para las composiciones adhesivas de una cola según el inven-
to, pueden emplearse de preferencia uno o varios de los agentes
adhesivos antes mencionados. Además de para su fin principal, los
agentes adhesivos pueden servir como aglutinantes o lubricantes,
o como ambos.

15.- Los aglutinantes según el invento pueden servir simul-
táneamente como lubricante o bien puede añadirse por separado un
lubricante o bien puede añadirse por separado un lubricante espe-
cial. Se consigue una acción especialmente buena si los aglutinan-
tes y los lubricantes, por lo menos en parte, consiste en compues-
tos orgánicos no saturados y si, al menos uno de dichos agentes
puede servir también como disolvente o plastificante para resinas.

20.- A fin de que las composiciones adhesivas puedan cumplir
su labor, los lubricantes y los aglutinantes deben ser diferentes
a los agentes adhesivos, y esto puede realizarse sin son solubles
en la resina, los disolventes y plastificantes adecuados según el
25.- presente invento que se mencionan, ésteres de ácidos polibásicos,
como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato dialílico,
fosfato de tricresilo, etc.

30.- Como aglutinantes, dichas composiciones hidrosolubles po-
drán usarse según se menciona en la solicitud de la patente sueca
ll.473/55, que pueden reaccionar con aldehidos, es decir, etilhi-
droxi-etilcelulosa o carboximetilcelulosa. Estos componentes debe



5.-
rán usarse combinados con un lubricante que comprende grupos no saturados. Sin embargo, según el presente invento, es posible utilizar una emulsión que no comprende compuestos no saturados en absoluto. Empleando compuestos no saturados se consiguen ventajas especiales, pero no es necesario que dichos compuestos consistan en lubricantes.

10.-
En los casos citados en que el lubricante no consiste en compuestos que comprenden grupos no saturados por ejemplo, ftalato dialfílico resulta ventajas utilizar altos compuestos moleculares no saturados como aglutinantes. Se obtiene una acción especialmente buena si dichos compuestos moleculares consisten en resinas de poliésteres no saturados. Está demostrado que el empleo de resinas de poliésteres no saturadas mejorará la acción de los agentes adhesivos. Las fibras de vidrio tratadas con colas que llevan dichas resinas, han dado productos de mayor resistencia que las fibras de vidrio tratadas con colas sin resinas no saturadas. Además de las resinas de ésteres no saturadas, los aglutinantes pueden contener también dextrina, almidón alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo, derivados de celulosa, etc. Las proporciones de los agentes aglutinantes ultimamente mencionados en la cola, no deberán ser mayores de lo necesario en la ejecución normal del tratamiento textil. En las proporciones son demasiado elevadas, la capacidad aglutinante de la composición adhesiva resultará menoseabrada e influirá perjudicialmente en la capacidad de resistencia al agua de los productos reforzados con fibras de vidrio. La ejecución de los emulsionantes, estabilizadores y otros agentes depende de la composición de la cola.

15.-
20.-
25.-
30.-
La acción aglutinante entre la resina y las fibras de vidrio puede aumentarse, además si se someten las fibras de



5.-

vidrio, después de haberse aplicado la cola, a un tratamiento térmico durante algunas etapas del proceso de fabricación. Este tratamiento térmico puede hacerse después de la torsión después del tejido. Los tiempos y temperaturas que dan el mejor resultado dependen de la elección de los agentes adhesivos de la cola.

10.-

Las colas según el invento tienen muy buena duración de almacenamiento respecto a la estabilidad de la emulsión, así como a la acción de la composición adhesiva. Se han preparado emulsiones que se han podido usar con buen resultado después de siete semanas de almacenamiento. Los laminados fabricados con tejidos que han estado almacenados durante siete meses a la temperatura ambiente, tenían las mismas propiedades que los laminados fabricados unos días después de la fabricación del tejido.

15.-

Aunque las colas mencionadas en los ejemplos siguientes sólo se han ensayado después de aplicarse a productos de fibras de vidrio empleados para reforzar resinas de poliésteres, el invento abarca también otros tipos de resinas, como epoxi-resinas, resinas fenólicas, de melamina, de carbamida y de silicio, etc. En vez de los agentes adhesivos que pueden emplearse con resinas de poliésteres, se deben utilizar otros agentes adhesivos para los otros tipos citados de resinas. Algunos de los agentes adhesivos pueden usarse para más de un tipo de resina. El viniltrióxido y el nitrotrichlorosilano se pueden emplear para resinas de poliésteres, así como para las epoxi-resinas. Los productos de reacción del aliltrichlorosilano y resorcinal pueden utilizarse para resinas de poliésteres, así como para las epoxi-resinas y resinas fenólicas. En algunos casos puede ser necesario adaptar la composición de los aglutinantes y lubricantes al tipo de resinas empleadas.

20.-

25.-

30.-

236368



das.

Hasta ahora, esta descripción sólo trata de productos hechos de fibras continuas, pero las colas según el invento se pueden emplear para otros tipos de fibras de vidrio, así como para viscosilla.

5.-

Los ejemplos siguientes darán unos detalles de la composición de las diferentes colas a aplicar a las fibras de vidrio empleadas para reforzar plásticos.

EJEMPLO 1.

10.-

- 3 partes de viniltrietoxisilano.
- 1,2 partes de resina A de poliéster no saturada.
- 0,8 partes de ftalato dialílico.
- 3,0 partes de ftalato dioctílico.
- 0,5 partes de amoniaco (concentrado).
- 0,25 partes de ácido oleico.

15.-

91,25 partes de agua.

Una resina A de poliéster no saturada consiste en un alquido no saturado hecho con ácido maleico, ácido ftálico y glicol de etileno. El tejido no se sometió a ningún tratamiento térmico.

20.-

EJEMPLO 2.

Se ha utilizado la misma cola que en el ejemplo 1. En este caso, el tejido se trató térmicamente a 150°C durante 1 hora.

25.-

EJEMPLO 3.

Se utilizó la misma cola que en el ejemplo 1. En este caso, se trató el tejido térmicamente a 200°C durante 1 hora.

EJEMPLO 4.

Se empleó la misma cola e idéntico tratamiento que en el ejemplo 3. En este caso el tejido fué almacenado duran-

30.



te varios meses a la temperatura ambiente antes de ser ensayado.

EJEMPLO 5.

- 3 partes de viniltrietoxisilano.
- 5.- 1,2 partes de resina A de poliéster no saturada.
- 0,8 partes de ftalato dialilico.
- 3 partes de ftalato dioctílico.
- 1,5 partes de dextrina.
- 0,5 partes de alcohol de polivinilo.
- 10.- 0,3 partes agentes emulsionante noniónico, por ejemplo de la marca EMU 11.
- 0,25 partes de estabilizador catiónico, por ejemplo, de la marca Sodamin CA.
- 0,25 partes ácido acético.
- 15.- 89,2 partes de agua.

Después de aplicar esta colada al hilo de vidrio retorcido, se secó a 125°C, durante 16 horas antes de la fabricación del tejido.

EJEMPLO 6.

- 1 parte de viniltrietoxisilano.
- 20.- 1,2 partes de resina A de poliéster no saturada.
- 3,8 partes de ftalato de dibutilo.
- 0,5 partes de alcohol de polivinilo.
- 0,2 partes de ácido oleico.
- 25.- 0,5 partes de amoníaco (concentrado).
- 90,8 partes de agua.

Cuando se utilizó esta cola, el tejido fue tratado térmicamente a 150°C durante 1 hora.

EJEMPLO 7.

- 1 parte de viniltrielorosilano.
- 30.- 1,2 partes de resina A de poliéster no saturado.



- 4 partes de ftalato dioctílico.
- 1,2 partes de ftalato de dibutilo.
- 0,8 partes de acetato de polivinilo.
- 0,2 partes de etilhidroxietilcelulosa.
- 5.- 0,2 partes de ácido eleico.
- 1,8 partes de amoniaco (concentrado).
- 0,4 partes de suavizadores catiónicos, por ejemplo,
de la marca MTX-60.
- 89,2 partes de agua.

10.- Cuando se utilizó esta cola, se trató el tejido térmica-
mente a 200°C durante 1 hora.

EJEMPLO 8.

- 3 partes de viniltrietoxisilano.
- 3 partes de ftalato dioctílico.
- 15.- 0,4 partes de alcohol de polivinilo.
- 0,4 partes de emulsionante moniónico, por ejemplo de
la marca EMU 11.
- 93,2 partes de agua.

20.- Cuando se utilizó esta cola, se trato el tejido térmica-
mente a 200°C. durante 1 hora.

EJEMPLO 9.

- 1 parte de polisiloxano comprendiendo grupos vinilo.
- 0,7 partes de resina A de poliéster no saturada.
- 0,3 partes de ftalato de dibutilo.
- 25.- 1 parte de ftalato dioctílico.
- 0,2 partes de alcohol de polivinilo.
- 96,8 partes de agua.

Quando se utilizó esta cola, el tejido se trató térmica-
mente a 275°C. durante 5 minutos.

30.- Cuando en ensayaron las colas de estos ejemplos, se apli-



carón a hilo 450 antes de ser devanado. Después de la torsión del hilo, se fabricarón tejidos de 2 cuerpos, consistiendo la urdimbre en hilo 450 2/3 y la trama, en hilo 450 2/2. El grosor del tejido era de 0,8 mms.

5.-

Se han hecho laminados que comprenden 21 capa de este tejido y cada una realizada con una resina de poliéster de estireno modificada como aglutinante. Los laminados fuerón tratados a una presión de 0,5 Kg/cm², a una temperatura de 120°C. durante media hora. El espesor de las laminados ten-

10.-

drá entonces 3 mms. y el contenido de resina será del 35%, aproximadamente. También se han hecho laminados que comprenden tejidos de vidrio del mismo tipo, pero tratados según los procedimientos conocidos anteriormente. Los tejidos de vidrio de los laminados ultimamente citados fuerón desencolados mediante tratamiento térmico a 340°C durante 65 horas, antes de aplicarse los agentes adhesivos.

15.-

Las barretas de ensayo, con unas dimensiones de 50 cm x 3 mms. de los laminados se ensayarón respecto a la resistencia a la flexión por una parte, en estado manufacturado (en seco) y por otra parte, después de ser cocidas en agua durante dos horas (en húmedo). La distancia de apoyo cuando se midió la resistencia fué de 35 mms.

20.-

La siguiente Tabla 1 muestra resultados cuando se ensayarón laminados reforzados con tejidos que habian sido limpiados y tratados térmicamente con composiciones adhesivas anteriormente conocidas y empleadas.

25.-

T A B L A N º 1

<u>TRATAMIENTO</u>	<u>RESISTENCIA A LA FLEXION</u>	
	<u>En seco</u>	<u>En húmedo</u>

30.-



Ninguno. Con cola textil	2770	1100
Térmico. Desencolado	3400	1480
"Acabado 114"	4430	2650
"Acabado 139"	4560	3370
"Acabado 136"	4040	3360

5.-

Introducido en una solución acuosa al 3% de viniltrióxido-sililano y secado a 200°C. durante una hora.

4280 3660

10.-

Las denominaciones "Acabado 114", "Acabado 139", "Acabado 136" de la Tabla 1, se refieren a tratamientos comúnmente conocidos y utilizados para tela de vidrio. En todos ellos se han aplicado a la tela agentes adhesivos como soluciones acuosas y la tela fué secada a temperaturas elevadas. El "Acabado 114" y el "Acabado 139" llevan cloruro de metacrilato de cromo como componente activo y el "Acabado 136" lleva un compuesto orgánico de silicio con el mismo fin.

15.-

Los resultados del ensayo de laminados reforzados con tejido de vidrio encolado según el invento, se exponen a continuación en la Tabla 2.

20.-

T A B L A N º 2

<u>Cola y tratamiento</u>	<u>Resistencia a la flexión</u>	
	<u>En seco</u>	<u>Kgs/cm². En húmedo</u>
Según el ejemplo 1.	4520	3720
Según el ejemplo 2.	4840	3980
Según el ejemplo 3.	4980	4130
Según el ejemplo 4.	4950	4040
Según el ejemplo 5.	5600	4310
Según el ejemplo 6.	5110	4150
Según el ejemplo 7.	5050	4370

25.-

30.-

36368



Según el ejemplo 8.	4330	3940
Según el ejemplo 9.	4220	3900

5.- Cuando se comparan los valores de resistencia a la flexión de ambas tablas, se puede ver que las colas según los ejemplos 1-7 darán mejor resultado que el empleo de tejidos de vidrio preparados usando cola o acabados conocidos, que han sido eliminados mediante tratamientos térmicos y provisto de algún agente adhesivo. Además, los ejemplos 1-5 dan mejores resultados si se añaden lubricantes y aglutinantes según el invento

10.- a una cantidad invariable de agente adhesivo. Cuando se utilizó viniltrietoxisilano como agentes adhesivos en tejidos de vidrio tratados térmicamente, se obtuvo una resistencia a la flexión en seco de 4280 Kg/cm² y una resistencia a la flexión en húmedo de 3660 Kg/cm² (tabla 1). Cuando se empleó viniltrietoxisilano como agente adhesivo en la cola según el invento, se obtuvieron valores de resistencia a la flexión en seco superiores a 5000 Kg/cm², y valores de resistencia a la flexión en el húmedo, superiores a 4000 Kg/cm² (tabla 2). Todas las colas de los ejemplos 1-7 comprenden resinas de poliésteres no saturados. El

15.- ejemplo 8 en el que no se utilizó dicha resina, da poco más o menos el mismo resultado, pues se aplicó viniltrietoxisilano como agente adhesivo en el tejido tratado térmicamente. Aunque la resistencia a la flexión de los laminados fabricados con la cola del ejemplo 8 no ha dado valores de resistencia a la flexión más altos que los procedimientos anteriormente conocidos,

20.- dichas colas, sin embargo tienen la gran ventaja de que pueden emplearse simultáneamente para fibras de vidrio utilizadas para reforzar plásticos y de que permitirán una buena manejabilidad textil de la fibra sin torcer obtenida en el estirado.

25.-

236368



En resumen: la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1ª.-Nuevo procedimiento para la obtención de cola para fibras inorgánicas, caracterizado porque es destinada a servir simultáneamente de lubricante y aglutinante de las fibras y a hacer que las fibras y productos fabricados con la misma sean apropiados para el tratamiento textil, así como para reforzar plásticos, eatando dicha cola conseguida a base de una emulsión que comprende un agente adhesivo, un aglutinante de altos compuestos moleculares, un disolvente o plastificante para resinas.
- 10.- 2ª.-Nuevo procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque consiste en que la emulsión, además de los emulsionantes, estabilizadores y agentes antiestáticos ya conocidos, comprende en combinación agentes adhesivos para aumentar la adhesión entre las fibras de vidrio y la resina y aglutinantes y lubricantes; estos dos últimos, al menos parcialmente consisten en compuestos orgánicos no saturados, de los cuales, por lo menos un agente es de tal naturaleza que puede servir de disolvente o plastificante de las resinas.
- 15.- 3ª.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición adhesiva consiste en compuestos orgánicos de silicio hidrolizables, que comprenden grupos capaces de reaccionar con resinas ó acrilatos de cromo complejo.
- 20.- 4ª.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque igualmente la composición adhesiva consiste en viniltrietoxisilano, viniltriclorosilano o un polisiloxano que comprende grupos vinilo.
- 25.-
- 30.-



236368

5^a.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos orgánicos no saturados son altos compuesto moleculares, consistiendo principalmente en resinas de poliésteres no saturadas.

6^a.-Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los disolventes y plastificantes consisten principalmente en ésteres de ácidos polibásicos, conteniendo por lo menos uno de los compuestos ftalato dioctílico, ftalato de dibutilo, ftalato dialílico o fosfato de tricresilo.

7^a.-"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLA PARA FIBRAS INORGANICAS".-

Según se describe en la presente memoria que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de julio de 1.957

m Francisco Javier Plaza
P. P.