



16 JUL 1960

256107

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 27 de Febrero de 1960, con el Nº 256.107

en

ESPAÑA

por VEINTIS años

a nombre de OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Toledo, Ohio, Estados Unidos de América,

por:

"MEJORA INTRODUCIDA EN LA FABRICACION DE FIBRAS DE VIDRIO".

Este invento se refiere a fibras y cordones de vidrio, hilos y telas formados de los mismos y a un apresto usado sobre las superficies de las fibras de vidrio en forma de cordones, de hilos y de telas, y se refiere más particularmente todavía a fibras de vidrio y a un apresto de formación y de tejedura aplicado a las mismas.

La aplicación de un apresto a las fibras de vidrio ha sido

256107 1P



aceptada desde hace tiempo como una práctica necesaria para el uso de las fibras de vidrio en la formación de cordones y de hilos y para tejer o tratar de otro modo las fibras de vidrio para obtener diversos tipos de telas tejidas o no que pueden usarse como material textil o como armadura para el refuerzo de plásticos, productos laminares, tejidos recubiertos, cables, tamices y similares. La formulación del apresto a emplear en combinación con las fibras de vidrio ha dado como resultado una técnica muy extensa y especializada en la cual se han formulado diferentes tipos de composiciones de apresto, dependiendo del tipo de aplicación que ha de darse a las fibras de vidrio y dependiendo asimismo de los materiales a emplear en combinaciones con las mismas.

En pocas palabras, los problemas se originan por características que son más o menos peculiares a las fibras de vidrio, porque las fibras formadas de vidrio comprenden miembros alargados, no porosos, que tienen superficies perfectamente lisas. Los principales problemas pueden dividirse en tres clases:

(1) No existe unión natural entre las superficies perfectamente lisas de las fibras de vidrio que sea comparable a la relación de unión capaz de ser desarrollada por el gran número de fibrillas que se extienden hacia fuera desde las superficies de las fibras naturales de algodón o de lana. Como resultado de ello, las fibras de vidrio tienden a deslizarse unas con relación a otras y no se desarrolla entre ellas de modo natural ninguna relación de unión.

(2) Los elementos alargados no porosos están expuestos a completa destrucción por abrasión mutua, de tal modo que las fibras no pueden transformarse en cordones, hilos, telas o tratarse de otro modo sin algún agente protector sobre las superficies de las fibras.

256107

16 JU



(5) Las superficies de las fibras de vidrio son hidrófi-
las en su naturaleza de tal modo que los materiales aplicados a
las superficies en forma de recubrimiento o como agente protec-
tor son incapaces de desarrollar una fuerte unión con las super-
ficies de las fibras de vidrio y cualquier unión que se desarro-
llara es pronto disipada por una película de agua que se forma
sobre las superficies de las fibras de vidrio en condiciones ele-
vadas de humedad.

Así, si las fibras son de tipo continuo y han de recibir
forma de cordones y reunirse a la forma de hilos para tejer, es
deseable hacer uso de un apresto que incorpore un material forma-
dor de película, como agente protector, y que incorpore también
un lubricante y en el cual los materiales estén combinados de una
manera que proporcione un equilibrio deseable entre lubricidad y
unión para permitir que los filamentos de las fibras de vidrio
sean mantenidos juntos en forma de cordón, pero que permita un mo-
vimiento relativo suficiente entre las fibras para su tratamiento
a la forma de cordones y de hilos y para tejer los hilos en forma
de tejidos.

Si las fibras de vidrio son del tipo cortado, el apresto apli-
cado a las fibras de vidrio continuas en forma de cordón y de hilo
es inadecuado. Con las fibras de vidrio cortadas resulta necesario
hacer uso de un apresto que, no solo proteja a las fibras de vidrio
e incorpore un equilibrio deseado entre unión y lubricidad, sino
que también proporcione algo de resistencia de modo que la mecha
formada de las fibras de vidrio cortadas pueda ser estirada longi-
tudinalmente a través de torcedores para afieltrar entre sí y ali-
near las fibras sin provocar una distribución no uniforme de las
fibras a través de la sección transversal del hilo formado.

Cuando las fibras de vidrio en forma de cordón, de hilo o de

56107

16 JU



5 tela han de emplearse en combinaciones con otros materiales resinosos en el acabado de la tela o como refuerzo en la fabricación de plásticos, artículos laminares o tejidos recubiertos, los aprestos de formación descritos resultan inadecuados desde el punto de vista de las características de trabajo cuando se depende de la aptitud para establecer una relación de fuerte unión entre las superficies recubiertas de las fibras de vidrio y los otros sistemas resinosos. Así, resulta necesario, o bien quitar el apresto previamente aplicado a las superficies de las fibras de vidrio y modificar estas superficies por la aplicación de un agente de anclaje o bien resulta necesario formular de modo específico la composición de apresto para proporcionar las deseadas características de tratamiento y trabajo por el uso de un sistema resinoso particular, dependiendo del tipo de material resinoso a emplear en combinaciones con las fibras de vidrio, o bien todavía hacer uso de un sistema resinoso particular en combinación con un agente de anclaje.

10
15
20 Lo que antecede es representativo de muchos años de extensa investigación y desarrollo que se han dedicado a esta materia y constituye la materia de muchos cientos de patentes relativas al acabado de fibras de vidrio y a composiciones de apresto y otros materiales para el tratamiento de fibras de vidrio.

25 Será evidente que uno de los objetivos principales de la investigación y el desarrollo en la técnica de las fibras de vidrio está dirigido a la formulación de un apresto universal que pueda aplicarse a las fibras de vidrio para proporcionar las deseadas características de tratamiento y trabajo y un objeto de este invento es producir un apresto universal del tipo descrito.

30 Otro objeto es proporcionar un nuevo sistema de fibras de vidrio, mejorado, que incorpora un material sobre las superficies de las fibras de vidrio que es capaz, en sí mismo, de usarse como apresto



256107

163

to para fibras de vidrio y que puede emplearse en combinaciones con otros ingredientes para producir una composición de apresto para fibras de vidrio con características mejoradas de tratamiento y trabajo y un objeto afín es producir un apresto de formación nuevo y mejorado para fibras de vidrio.

Los conceptos de este invento quedan incorporados en una fibra de vidrio aprestada, con preferencia al formarla, con una composición que contiene como ingrediente esencial un compuesto o material que puede definirse como una modificación catiónica de una resina poliéster. Más específicamente, el material puede definirse como un producto de reacción de un ácido dibásico insaturado con un alcohol divalente para formar un poliéster insaturado que se hace reaccionar todavía con un derivado de ácido graso de imidazolina para producir un material polímero-catiónico que tiene unidades reiterantes de residuos de ácido graso, imidazolina y poliéster.

El material, que en lo que sigue se denominará derivado catiónico de una resina poliéster, se forma con preferencia por reacción de un ácido o un anhídrido de ácido dibásico insaturado, tal como ácido maleico o anhídrido maleico, ácido fumárico o anhídrido fumárico, con un alcohol divalente, tal como glicol etilénico, glicol trietilénico, glicol dietilénico, glicol propilénico y similares, para formar una resina poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento polímero. Esta última se hace reaccionar luego con un derivado de ácido graso de imidazolina, según es representado por el producto de reacción de una imidazolina u otra diamina con un ácido graso tal como el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido palmítico, el ácido adípico, y ácidos grasos similares de cadena corta o larga. Se cree que la reacción entre el producto de reacción de la imidazolina y el ácido graso con el poliéster insaturado ocurre a través de un hidrógeno no reaccionado del nitrógeno



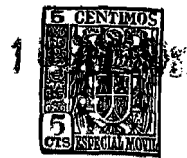
de la imidazolina, que se suma a través del grupo insaturado del ácido dibásico para producir el correspondiente derivado catiónico de una resina poliéster.

5 Cuando el derivado catiónico de una resina poliéster se forma con un ácido graso de cadena larga, incorpora pegajosidad suficiente para unir entre sí las fibras de vidrio en forma de cordón y de hilo sin desarrollar cabos pilosos excesivos. Al mismo tiempo, produce la resistencia necesaria para estirar una mecha de fibras cortadas en formación de hilo. El material incorpora asimismo propiedades lubricantes suficientes para permitir que las fibras se muevan una con relación a otra en las operaciones de tratamiento y de formación.

10 El derivado catiónico de la resina poliéster es capaz de la deseada formación de película para funcionar como agente protector sobre las superficies de las fibras de vidrio para reducir así al mínimo el deterioro de las fibras de vidrio a consecuencia de las fuerzas abrasivas y para mejorar también considerablemente la resistencia a la abrasión, tacto y aspecto de las fibras de vidrio y de los tejidos hechos con ellas. Además de la mencionada combinación de características deseadas a desarrollar en un apresto universal de formación o acabado, cuando el derivado catiónico de la resina de poliéster está presente sobre las superficies de las fibras de vidrio, parece que hace a las fibras de vidrio libres de la formación de electricidad estática. Este ha sido uno de los molestos problemas en el tratamiento de fibras de vidrio y de telas hechas de ellas, incluso más que con el gran número de fibras y telas for-
20 maños de otros materiales resinosos sintéticos.

25 El derivado catiónico de una resina poliéster es algo diferente de otras combinaciones heterogéneas de materiales empleadas previamente en la formulación de combinaciones de aprestos porque
30

256107



el material incorpora agrupaciones, tales como los grupos de nitrógeno catiónico o básico, que tienen atracción preferente para grupos que predominan en las superficies de las fibras de vidrio de modo que predomina entre ellos una unión de tipo químico-físico que permite que el material se una de modo relativamente permanente con las superficies de las fibras de vidrio. El material se caracteriza también por su excelente compatibilidad con otros materiales resinosos de modo que puede incorporarse como componente con tales otros materiales para mejorar las características de otras composiciones de apresto. Es capaz asimismo de funcionar como agente de anclaje sobre las superficies de las fibras de vidrio para unir a ellas otros materiales resinosos empleados en combinaciones con las fibras de vidrio en la fabricación de plásticos armados con fibra de vidrio, artículos laminares, tejidos recubiertos, cordoncillos y similares armados de ese modo, o para proporcionar una base receptiva sobre las superficies de las fibras de vidrio para colorantes, barnices u otras composiciones de impresión o coloreado empleadas en la fabricación de tejidos de fibra de vidrio teñidos o estampados. Las agrupaciones insaturadas del poliéster y los grupos de nitrógeno básico de las porciones de imidazolina del compuesto son capaces de reacción u orientación con las agrupaciones correspondientes de materiales resinosos empleados en combinaciones con las fibras de vidrio para proporcionar una base receptiva por la cual tales materiales resinosos pueden quedar fuertemente unidos a las superficies de las fibras de vidrio, hasta ahora repelentes.

Parece así que hemos realizado un avance importante hacia la formulación de un apresto universal para su uso en el tratamiento de fibras de vidrio en su formación; que puede usarse ventajosamente en el aprestado de fibras de vidrio continuas en formación de cordones



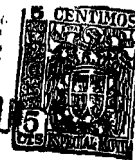
o en fibras de vidrio discontinuas en formación de hilos; que puede usarse como agente de anclaje para mejorar la relación de unión de diversos materiales con superficies de fibras de vidrio; que puede aplicarse a las superficies de las fibras de vidrio después de la formación como protección o agente de anclaje y que no precisa ser eliminado de las superficies de las fibras de vidrio cuando las fibras de vidrio o tejidos hechos con ellas han de emplearse como armadura en la fabricación de plásticos, artículos laminados, telas recubiertas y otras estructuras cargadas o reforzadas con fibras de vidrio.

Con referencia a la fabricación de la modificación catiónica de la resina poliéster, se ilustrará una modificación catiónica de una resina poliéster en la cual el poliéster es formado con ácido maleico y glicol dietilénico y en la cual el modificador catiónico es formado por la reacción de imidazolina y ácido esteárico. Se comprenderá que pueden usarse otros ácidos dibásicos insaturados y anhídridos y otros alcoholes divalentes en proporciones variables y que el modificador catiónico puede formarse por la reacción de imidazolina u otra diamina con otros ácidos grasos que oscilan desde un ácido graso de cadena corta de 3 longitudes de carbono a un ácido graso de cadena larga de 18 a 24 longitudes de carbono, dependiendo algo de la cantidad de pegajosidad, resbalamiento y lubricidad deseados en el producto final. El poliéster insaturado puede formarse también por la reacción de un ácido saturado con un alcohol insaturado. Puede hacerse reaccionar buteno diol con anhídrido succínico.

En la preparación de la modificación catiónica de la resina poliéster, el último componente se prepara por la reacción de un peso molecular de ácido maleico con un peso molecular de glicol dietilénico y, con preferencia, con un ligero exceso de glicol dietilénico y,

250107

16 JUL 6



5 nico de hasta 15-20%. La reacción se lleva a cabo en presencia
de una pequeña cantidad de desactivador, tal como hidroquinona,
para impedir la polimerización por adición a través del grupo etil
lónicamente insaturado del anhídrido y la reacción se realiza por
calentamiento gradual de la mezcla a una temperatura de unos 220°C,
con preferencia con circulación constante de un gas inerte, tal co
mo dióxido de carbono o nitrógeno, a través de la mezcla, y del cal
dería de reacción, para arrastrar el agua a medida que se forma y
para impedir la oxidación de los ingredientes. La reacción se con-
10 tinúa hasta que se llega a un índice de ácido de 25-35 aproxima-
damente y luego el poliéster, en una fase intermedia de crecimiento
polimérico, se enfría, por ejemplo, hasta una temperatura de -1 a 10°C.

El componente imidasolina para modificación puede prepararse
por la reacción del ácido graso (ácido esteárico) con dietilentria
15 mina en proporciones equimoleculares y, con preferencia, con un li
gero exceso de la dietilentriamina. Se añade suficiente xileno, to
lueno u otro disolvente aromático para eliminar el agua producida
en la reacción. La reacción se lleva a cabo por calentamiento de
los materiales a una temperatura de unos 180-190°C después de lo
20 cual el producto de la reacción de imidasolina y ácido graso se en
fría a unos 30°C para mezcla subsiguiente con el poliéster insatu-
rado.

La reacción entre el ácido graso-imidasolina y el poliéster
insaturado es exotérmica de tal modo que resulta deseable extraer
25 calor de la mezcla para mantener la temperatura entre 100-110°C pa
ra reducir al mínimo la amidación de grupos ester en el poliéster.
La reacción se continúa hasta que todo el producto se vuelve acuo
soluble, lo que usualmente precisará de 15 a 20 minutos en las con
diciones descritas. Una modificación catiónica adecuada de un po
30 liéster se vende por Quaker Chemical Company de Conshohocken, Pen-



rico y similares, en proporciones iguales que para el ácido ma-
leico. Pueden sustituir al dietilenglicol otros alcoholes diva-
lentes, como etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, di-
propilenglicol, butilenglicol y alcoholes divalentes similares,
6 en la preparación anterior, en cantidades equimoleculares. Pue-
de sustituirse la dietilentriamina por otras aminas tales como
etilendiamina y alcoholpoliaminas similares, en la formación de
la imidazolina, y ácidos grasos tales como el ácido oleico, pal-
mítico, octanoico, adípico y similares pueden sustituir al esteá-
rico en la preparación anterior en relaciones sustancialmente
10 equimoleculares. El componente de ácido graso ejerce cierta ac-
ción de control con respecto a la pegajosidad, la lubricidad y
el resbalamiento proporcionados por la composición cuando se apli-
ca a las superficies de las fibras de vidrio. Cuanto más alto
15 sea el ácido graso desde el punto de vista de la longitud de la
cadena, mayor será la cuantía de pegajosidad, resbalamiento y lu-
bricidad mientras que la disminución en la longitud de la cadena
de carbono del ácido graso tenderá a dar menos pegajosidad y res-
balamiento. Por ejemplo, el uso de ácido esteárico como compo-
20 nente en la fabricación de la modificación catiónica de la resi-
na poliéster proporciona un producto que es pegajoso, que tiene
un alto grado de lubricidad y que da gran resbalamiento. Así, la
modificación del ácido esteárico puede usarse eficazmente como
apresto para fibras continuas o cortadas en que la pegajosidad
25 opere para mantener juntas las fibras en la formación de hilos y
para dar una resistencia adecuada en el estiraje mientras que el
alto resbalamiento y la lubricación son deseables desde un punto
de vista de manejo. Cuando se desee menos resbalamiento y menos
pegajosidad, puede hacerse uso de un ácido graso inferior tal co-
30 mo el adípico y similares.

256107 16 JUN 1955



Los siguientes son representativos de aprestos de formación que incorporan la modificación catiónica de una resina poliéster como componentes esenciales de los mismos:

EJEMPLO 1

9 1 - 8% en peso de una modificación catiónica de una resina poliéster (X1104 - Quaker Chemical Company, Conshohocken, Pensilvania, EE.UU.).

99-92% en peso de agua.

EJEMPLO 2

10 2% en peso de producto de condensación de anhídrido maleico-glicol dietilénico reaccionado con estearil imidazolina sobre base equimolecular (Quaker X1104)

0,3% en peso de lubricante para fibra de vidrio (Pelargonato anida solubilizada con ácido acético).

15 97,7% en peso de agua.

EJEMPLO 3

3,5% en peso de producto de condensación de ácido maleico-glicol dietilénico reaccionado con el producto de reacción de ácido adípico-imidazolina sobre base equimolecular.

20 0,4% en peso de un lubricante para fibra de vidrio (pelargonato anida solubilizada con ácido acético).

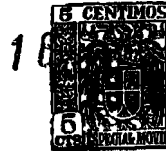
96,1% en peso de agua.

La composición de apresto se aplica en la forma usual a las superficies de las fibras de vidrio en conjunción con su operación de formación. En la formación de fibras de vidrio continuas para fines textiles, el apresto es aplicado a las superficies de las fibras de vidrio a medida que las corrientes de vidrio fundido son atenuadas y recogidas para formar los cordones. La aplicación es hecha por una almohadilla rozante, un recubridor de rodillo o similar en una cantidad que dé una pérdida por

25

30

256107



ignición de 0,1 - 0,5%.

En la formación de hilos de fibras discontinuas o cortadas, la composición de apresto puede rociarse sobre las superficies de las fibras a medida que las fibras son depositadas sobre un tambor colector o recogidas en forma de mecha para es 5 tirar y torcer.

La aplicación puede hacerse también después de que las fi bras han sido recogidas en la forma de mecha, pero antes de es tirla. En el hilo, el apresto es aplicado en cantidad que dé 10 una pérdida por ignición de 0,2-1%.

Una composición de apresto que se ha visto da excelentes resultados en la formación de cordones para permitir la tejeduría sin aprestado de la urdimbre, se caracteriza por la combinación del derivado catiónico de la resina poliéster con un éster polí 15 mero de alcohol polivalente de un ácido graso. Este último com prende el polímero de un poliglicol, tal como glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol propilénico y similares antes o des púes de esterificación con un ácido graso, tal como el esteárico, el palmítico, el oleico y similares, para formar como ejem 20 plo un monoestearato de glicol polietilénico. Este último pare ce contribuye a la lubricidad y unión de los filamentos de las fibras de vidrio del cordón, hilo o tejido, sin perturbar las características deseables del derivado catiónico de la resina poliéster. De hecho, el éster poliglicólico parece funcionar en 25 combinación con el derivado catiónico del poliéster para aumen tar las características funcionales y de trabajo del mismo, como apresto o acabado, sobre las superficies de las fibras de vi drio. Es deseable proporcionar una unión suave que permite que el hilo se doble sin separación de los filamentos.

30 En la modificación anterior, es deseable hacer uso de un



polímero de alcohol polivalente que tenga un peso molecular mayor de 200, pero menor de 2000. Se comprenderá que pueden usarse polímeros inferiores incluyendo el alcohol polivalente.

Las que siguen son representativas de composiciones de apresto que incorporan la modificación antes mencionada de este invento:

EJEMPLO 4

1 a 3% en peso de éster de polímero de alcohol polivalente y ácido mono-graso
 10 1,5 a 3% en peso de modificación catiónica de una resina poliéster (Quaker K1104)
 97,5-36% en peso de agua.

EJEMPLO 5

2,5% en peso de glicol polietilénico 1500 mono-estearato
 15 1,5% en peso de producto de condensación de anhídrido maleico-glicol dietilénico reaccionado con estearil imidazolina
 96% en peso de agua.

La aplicación a las fibras de vidrio limpias, procedentes de la formación o de fibras de vidrio de las que se ha quitado el apresto original, se hace de la manera descrita en los Ejemplos 1 a 3 y en cantidades equivalentes cuando se miden desde el punto de vista de las pérdidas por ignición.

Un concepto importante de este invento reside en la combinación ulterior de fibras de vidrio y de un apresto formulado de la modificación catiónica de la resina poliéster con un material en partículas, solo o en combinación con un éster de ácido graso y polímero de alcohol polivalente antes descrito. Los materiales en partículas funcionan para reducir materialmente la tensión y contribuyen asimismo a la lubricidad y unión proporcionadas por la modificación catiónica de la resina poliéster y combina-



ciones de la misma con el ester de ácido graso y alcohol poli-
valente. La composición de apresto resultante se caracteriza
también por dar tacto mejorado en los cordones, hilos y tejidos
hechos de las fibras de vidrio con lo cual se proporciona un a-
5 presto de formación en esencia universal. Para este fin, se pue-
de hacer uso de una pequeña cantidad de una pulpa de celulosa,
como la representada por la pulpa glassine. Aún cuando no son
equivalentes a la pulpa de celulosa, se aseguran también resulta-
dos deseables por el uso de otros materiales en partículas en for-
10 ma de polímeros resinosos orgánicos introducidos como suspensio-
nes o emulsiones tales como una suspensión de politetrafluoreti-
leno, una emulsión de polietileno, una emulsión de acetato de po-
livinilo o cloruro de polivinilideno y similares. Estos materia-
les forman partículas en el revestimiento, en oposición a una pe-
15 lícula continua, para romper la suavidad y continuidad y para dar
islotes o puntos de apoyo para flexión del revestimiento. El uso
de estos materiales en las composiciones de apresto descritas da
como resultado una marcada disminución en la resistencia de los
hilos de vidrio, representada por una reducción en la tensión de
20 30-30 gramos cuando se compara con una composición de apresto for-
mulada con o sin el componente en partículas con la modificación
catiónica de un apresto de resina de poliéster.

En una composición de apresto, es indeseable hacer uso de
más de 5% en peso de la pulpa u otro material en partículas en la
25 composición de tratamiento, y la gama preferida es una cantidad
menor de 2% y dentro de la gama de 0,1 a 1%. Los otros ingredien-
tes pueden emplearse en cantidades y en proporciones como antes
se han descrito.

Los que siguen son ejemplos de composiciones de apresto que
30 incorporan los conceptos descritos:

EJEMPLO 6

- 1 a 6% en peso de un ester de ácido graso y polímero de alcohol polivalente
- 1 a 3% en peso de una modificación catiónica de una resina poli
- 5 ester
- 0,1 a 1% en peso de pulpa glassine
- 0,05 a 0,3% en peso de lubricante para fibras de vidrio
- 97,35 a 94,7% en peso de agua.

EJEMPLO 7

- 10 2,1% en peso de producto de condensación de ácido maleico y glicol dietilénico modificado con estearil imidazolina sobre base equimolecular.
- 5% en peso de emulsión de polietileno que contiene 25% en peso de resina de polietileno
- 15 0,2% en peso de un lubricante para fibras de vidrio
- 92,7% en peso de agua.

EJEMPLO 8

- 2,6% en peso de producto de condensación de ácido maleico y glicol dietilénico modificado con estearil imidazolina sobre
- 20 base equimolecular.
- 0,37% en peso de glicol polietilénico de peso molecular medio de 20.000
- 5,6% en peso de emulsión de polietileno, 25% en peso de sólidos (Bradford Soap and Dye Co.).
- 25 0,1% en peso de lubricante para fibras de vidrio.
- 91,55% en peso de agua.

EJEMPLO 9

- 2 % en peso de glicol polietilénico 400 mono-palmitato
- 2 % en peso de producto de condensación de anhídrido adípico-glicol dietilénico reaccionado con imidazolina estearífica
- 30

256107



0,2% en peso de lubricante para fibras de vidrio (Pelargonato
amida solubilizada con ácido esteárico)
95,8% en peso de agua.

EJEMPLO 10

5 1,5 a 3% en peso de producto de condensación de ácido fumárico
y glicol polietilénico reaccionado con oleil imidazo-
lina.

0,1 a 0,5% en peso de pulpa de celulosa

98,4 a 91,5% en peso de agua.

10 La aplicación a las fibras de vidrio limpias, como antes
se ha descrito, se hace por recubridor de rodillos, recubridor
de aspersión, o por una almohadilla frotante a medida que las
fibras de vidrio son recogidas en forma de cordones o hilos. La
aplicación se hace en una cantidad que dé una pérdida por igni-
15 ción dentro de la gama de 0,1 a 1%. Aunque no se prefiere, las
pérdidas por ignición pueden ascender a tanto como 2% o más.

Lo que sigue representará otras fórmulas específicas que
incorporan la modificación catiónica de una resina poliéster co-
mo componente esencial en combinación con otros ingredientes in-
corporados para diversos fines en la composición de apresto.

20 Un apresto aplicado a fibras de vidrio para tejer y para
uso en combinación con resinas epoxi:

EJEMPLO 11

4 a 8% en peso de una modificación catiónica de una resina de po-
25 liéster (producto de condensación de anhídrido maleico-die-
tilenglicol reaccionado con estearil imidazolina)

0,3 a 1% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano

0,3 a 1% en peso de glicerina

1 a 4% en peso de polietilen glicol 1500 mono-estearato

30 94,4 a 98% en peso de agua.



4 a 8% en peso de modificación catiónica de una resina poliéster (producto de condensación de anhídrido maleico-glicol dietilénico reaccionado con estearil imidazolina).

- 5 0,3 a 1% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano
1 a 4% en peso de glicol polietilénico 1500 mono-estearato
94,7 a 87% en peso de agua.

EJEMPLO 13

4 a 8% en peso de modificación catiónica de una resina poliéster (producto de condensación de anhídrido maleico y glicol dietilénico reaccionado con estearil imidazolina).

10

- 0,3 a 1% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano
0,3 a 1% en peso de glicerina
95,4 a 90% en peso de agua.

15

EJEMPLO 14

4 a 8% en peso de modificación catiónica de una resina poliéster (producto de condensación de anhídrido maleico-glicol dietilénico reaccionado con estearil imidazolina)

0,3 a 1% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano.

20

95,7 a 91% en peso de agua.

EJEMPLO 15

4% en peso de modificación catiónica de un poliéster insaturado (producto de condensación de anhídrido maleico-glicol etilénico reaccionado con una imidazolina modificada por ácido graso).

25

- 0,3% en peso de viniltriclorosilano
0,3% en peso de glicerina
2% en peso de glicol etilénico 600 mono-estearato
93,4% en peso de agua.

30

EJEMPLO 16



- 1% en peso de modificación catiónica de un poliéster insaturado (Quaker Chemical Co. X1104).
- 3,5% en peso de resina termoendurecible insaturada obtenida por hidrogenación de un poliéster insaturado (Glidpol 1002-EN-Glidden Chemical Company).
- 0,05% en peso de alcohol polivinílico
- 0,05% en peso de agente humectante (Hopcogen 10L)
- 0,3% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano
- 0,3% en peso de glicerina
- 2,5% en peso de polivinilpirrolidona (20% sólidos)
- 0,3% en peso de agente tenso-activo (RL-185A de Hoffman)
- 92% en peso de agua.

Las composiciones de apresto anteriores operan para proteger las superficies de las fibras de vidrio en la formación y aumentan la relación de unión entre las superficies de las fibras de vidrio y el material resinoso empleado en combinaciones con ellas, incluyendo las resinas epoxi u otras resinas formadas por reacción de condensación entre grupos hidroxilo o amino y otros grupos hidroxilo o carbonilo. La formulación que contiene el vinilo insaturado funciona como agente de anclaje para aumentar la relación de unión entre las fibras de vidrio aprestadas y los materiales resinosos formados por polimerización de adición a través de grupos etilénicos o acetilénicos insaturados.

Las composiciones de apresto de los Ejemplos 11 a 16 pueden formularse para que contengan otros materiales resinosos formadores de película en la combinación con la modificación catiónica de la resina poliéster, incluyendo poliésteres saturados, polivinilpirrolidones, resinas epoxi, poliamidas, poliacrilatos y coloides tales como gelatina, caseína, almidones y similares.

Como los agentes de acoplamiento, el viniltriclorosilano o

056107

16 JUL



el gamma-aminopropiltriétoxissilano pueden sustituirse en su totalidad o en parte por otros compuestos organosilícicos u otros compuestos complejos de Werner insaturados o por aquellos compuestos organo silícicos o compuestos complejos de Werner que contienen un nitrógeno amínico activo. El lubricante, tal como el Hoffman RL-106A, que es una pelargonato amida solubilizada con ácido acético, puede sustituirse con otros materiales lubricantes para fibras de vidrio, tal como condensado de tetraetilpentamina-ácido esteárico solubilizado con ácido acético, aceites vegetales hidrogenados o similares.

Hemos encontrado que la modificación catiónica de la resina poliéster es extremadamente beneficiosa para proteger las fibras de vidrio contra rotura de tal modo que podría funcionar fácilmente como componente único formador del apresto para todas las aplicaciones, especialmente si se incorporan medios para reducir al mínimo algunos de los problemas de tensión. Cualquier tensión puede aliviarse, si no vencerse por completo, por una modificación adecuada de la modificación catiónica del poliéster variando la cadena recta del ácido graso, bien a una longitud más corta o bien para hacer uso de un ácido carboxílico, representado por ejemplo por ácido poliacrílico o un ácido dimerizado.

Se ha encontrado que el apresto de formación de la modificación catiónica de la resina poliéster comprendería una base adecuada para la aplicación de ceras de polietileno a los filamentos, ya que los grupos de ácido esteárico u otros ácidos grasos presentes en la composición son capaces de reacción con el polietileno para permitir una completa compatibilidad. Esto operaría para aumentar considerablemente las características de hidrofobia para la fabricación de hilos de fibras de vidrio recubiertos de polietileno.



Los aprestos formulados con la modificación catiónica de la resina poliéster son capaces de eliminación completa por combustión sin llama en el "proceso de coronización" en el que las fibras de vidrio son calentadas a una temperatura dentro de la gama de 593 a 650°C en una atmósfera oxidante, para la eliminación del apresto para la fijación y relajación al tejer las fibras de vidrio. El proceso de tratamiento térmico se identifica actualmente por la Owens-Corning Fiberglass Corporation como "proceso de coronización". Así, la composición de apresto podría formularse para que contuviera un agente de copulación que quedaría sobre las superficies de las fibras de vidrio después del tratamiento térmico para eliminar los otros componentes de la composición de apresto. Esto daría como resultado una fibra de vidrio, hilo o tejido con un agente de acoplamiento fijado sobre la superficie. Como agente de acoplamiento, puede hacerse uso de los compuestos orgánicos de silicio insaturados, tales como viniltrichlorosilano, viniltriethoxysilano, vinildichlorosilano o el compuesto identificado como gamma-aminopropyl triethoxysilano. Podría hacerse uso de un compuesto complejo de Werner insaturado tal como cloruro metacrilato crómico y similares. Los que siguen son otros ejemplos de composiciones de tratamiento que incorporan las características de este invento y que contienen un agente de anclaje del tipo descrito.

EJEMPLO 17

1 a 8% en peso de una modificación catiónica de una resina poliéster (K1104 de Quaker Chemical Company)
1% en peso de viniltrichlorosilano
El resto, agua.

EJEMPLO 18

2% en peso de producto de condensación de anhídrido maleico-gli-



col dietilénico reaccionado con estearil imidazolina sobre base equimolecular (Quaker K1104)

0,5% en peso de lubricante para fibras de vidrio (pelargonato amida solubilizada con ácido acético)

5 1,1 en peso de cloruro metacrilato crónico

96,7% en peso de agua.

EJEMPLO 19

2,1% en peso de producto de condensación de ácido maleico-glicol dietilénico modificado con estearil imidazolina sobre base equimolecular.

10

5% en peso de emulsión de polietileno que contiene 25% en peso de resina de polietileno

0,2% en peso de un lubricante de fibras de vidrio

1,5% en peso de gamma-aminopropil trietoxisilano

15

91,2% en peso de agua.

Será evidente por lo que antecede que hemos creado varias composiciones de tratamiento nuevas y mejoradas para fibras de vidrio que pueden aplicarse a las fibras de vidrio en la formación como apresto sustancialmente universal para mejorar las ca racterísticas de tratamiento y de trabajo de las fibras de vidrio en forma de cordones e hilos y en la fabricación de tejidos de las mismas a usar como material textil o en combinaciones con ma teriales resinosos en la fabricación de plásticos armados, artículos laminares, telas recubiertas, cordoncillos y estructuras compuestas similares.

25

Se comprenderá que pueden hacerse numerosos cambios en la formulación de los materiales y en su aplicación sobre las super ficies de las fibras de vidrio sin apartarse por ello del espíritu del invento, especialmente como se define en las siguientes reivindicaciones.

30

25610716 JUL



Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A.,
el 30 de Marzo de 1959, bajo el núm. 302.601, se acoge a los be-
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan pa-
ra que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en
10 España, por VEINTE años, son los siguientes:

12.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de
vidrio y de telas hechas con ellas y un apresto sobre las super-
ficies de las fibras de vidrio, caracterizadas por el uso, como
ingrediente esencial del apresto de una modificación catiónica de
15 una resina poliéster.

22.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de
vidrio y tejidos hechos de ellas, y un apresto sobre las superfi-
cias de las fibras de vidrio, caracterizadas porque, como ingre-
diente esencial del apresto, se emplea el producto de reacción
20 de un componente que comprende el producto de reacción de una imi-
dasolina y un ácido graso y otro componente que comprende una re-
sina poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento
polímero.

32.- Mejoras según se reivindican en el punto 22, según
25 las cuales el componente resinoso poliéster insaturado comprende
el producto de la reacción de condensación de un alcohol divalen-
te y un compuesto elegido del grupo que consiste en un ácido di-
básico insaturado y un anhídrido de ácido dibásico insaturado.

42.- Mejoras según el punto 22, según las cuales el compo-
30 nente de ácido graso reaccionado con la imidazolina comprende un

256107

16



ácido graso de cadena larga que tiene más de 12 átomos de carbono.

5 69.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el componente ácido graso reaccionado con la imidazolina comprende ácido adípico.

70.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el componente ácido graso reaccionado con la imidazolina comprende ácido esteárico.

10 71.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el componente de ácido graso reaccionado con la imidazolina comprende ácido poliacrílico.

82.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el ácido graso reaccionado con la imidazolina comprende un ácido graso dimerizado.

15 92.- Mejoras según el punto 29, según las cuales la imidazolina se elige del grupo consistente en etilendiamina y dietilentríamina.

20 102.- Mejoras según el punto 29, según las cuales la imidazolina y el ácido graso son hechos reaccionar en la proporción de un peso molecular de imidazolina a 1-1,15 moles del ácido graso.

112.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el poliéster comprende el producto de reacción de un peso molecular del alcohol divalente a 1-1,15 pesos moleculares del ácido dibásico.

25 122.- Mejoras según el punto 29, según las cuales uno de los componentes se combina con el otro en la proporción de un mol de la imidazolina en el primer componente por doble enlace en el otro componente.

30 132.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de vidrio hechos de las mismas y un apresto sobre las superficies de

258107

16 JUL



5 las fibras de vidrio, caracterizadas porque el apresto comprende la combinación de un polímero de alcohol polivalente de un ácido graso y el producto de reacción de un componente que comprende el producto de reacción de imidazolina y un ácido graso con otro componente que comprende una resina de poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento polímero.

10 149.- Mejoras según el punto 139, según las cuales el polímero de alcohol polivalente de un éster de ácido graso y el producto de la reacción de los componentes están presentes en la proporción de 1-6 partes en peso del polímero de alcohol polivalente por 1,5-8 partes en peso del producto de la reacción de los componentes.

15 150.- Mejoras según el punto 139, según las cuales el polímero de alcohol polivalente del cual se forma el éster de ácido graso tiene un peso molecular mayor de 500 y menor de 2,000.

20 160.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de vidrio y tejidos hechos de las mismas, y un apresto sobre las superficies de las fibras de vidrio, caracterizadas porque el apresto comprende un material en partículas elegido del grupo consistente en una pulpa de celulosa y un polímero resinoso sintético finamente dividido y una modificación catiónica de una resina poliéster que comprende el producto de reacción de una imidazolina y un ácido graso con una resina poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento polímero.

25 170.- Mejoras según el punto 160, según las cuales el componente en partículas comprende un material resinoso sintético dispersado en forma de finas partículas en un medio acuoso y según las cuales el polímero resinoso sintético se elige del grupo consistente en politetrafluoretileno, polietileno, acetato de polivinilo y cloruro de polivinilideno.

30

256107

16 JUL



189.- Mejoras según el punto 179, según las cuales el material en partículas está presente en la composición de apresto en una cantidad menor de 5% en peso pero mayor de 0,1% en peso y según las cuales la modificación catiónica de la resina poliéster está presente en una cantidad dentro de la gama de 1 a 8% en peso de la composición.

190.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de vidrio y tejidos hechos de ellas, y un apresto sobre las superficies de las fibras de vidrio, caracterizadas porque el apresto comprende un agente de anclaje elegido del grupo consistente en un compuesto órgano-silícico en el que un grupo orgánico unido al átomo de silicio contiene un grupo etilénico insaturado y un compuesto complejo de Werner en el que el grupo carboxilato coordinado con el átomo de cromo nuclear trivalente contiene un grupo etilénicamente insaturado, y una modificación catiónica de una resina poliéster que comprende el producto de la reacción de una imidazolina y un ácido graso reaccionado con una resina poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento polímero.

200.- Un método de tratar fibras de vidrio que comprende recubrir las fibras de vidrio al formarlas con una composición de apresto que contiene, como ingrediente sustancial, una modificación catiónica de una resina de poliéster que comprende el producto de la reacción de una imidazolina y un ácido graso reaccionado con una resina de poliéster insaturada en una fase intermedia de crecimiento polímero.

210.- Un método de tratar fibras de vidrio, que comprende recubrir las fibras de vidrio al formarlas con una composición de apresto que contiene un éster de ácido monograso y polímero de alcohol polivalente y una modificación catiónica de una resina

256107

18 JUL



poliéster que comprende el producto de reacción de una imidazo-
lina y un ácido graso reaccionado con una resina poliéster insa-
turada en una fase intermedia del desarrollo polímero.

5 222.- Un método de tratar fibras de vidrio que comprende
recubrir las fibras de vidrio al formarlas con una composición
de apresto que contiene un componente disperso elegido del grupo
consistente en una pulpa de celulosa y material resinoso orgáni-
co sintético finamente dividido y una modificación catiónica de
10 una resina poliéster que comprende el producto de la reacción de
una imidazolina y un ácido graso reaccionado subsiguientemente
con una resina poliéster insaturada en una fase intermedia de cre-
cimiento polímero.

15 232.- Un método de tratar fibras de vidrio, que comprende
aprestar las fibras de vidrio con una composición acuosa que con-
tiene un agente de anclaje elegido del grupo consistente en un
compuesto de órgano-silicio en el que un grupo orgánico unido di-
rectamente al átomo de silicio contiene un grupo etilénico insa-
turado y un complejo de Werner, en el cual el grupo carboxilato
coordinado con el átomo de cromo nuclear divalente contiene un
20 grupo etilénico insaturado y una modificación catiónica de una re-
sina poliéster que comprende el producto de la reacción de un com-
ponente formado por la reacción de una imidazolina y un ácido gra-
so y una resina poliéster insaturada en una fase intermedia de cre-
cimiento polímero.

25 242.- Mejoras introducidas en la fabricación de fibras de
vidrio.

256107

16 JUL



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 JUL 1896

5

Madrid,

P.A.

Alberto de Ezabara

Por