

1 ABR 1963

P.- 23.768

Dockte P8580-2

283473



1 ABR 1963

283473

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de Diciembre de 1962, con el n.º. 283.473

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN REFUERZO FIBROSO ABSORBENTE"

La presente invención se refiere a plásticos reforzados con vidrio fibroso y, especialmente, a refuerzos de vidrio fibrosos de características de compatibilidad, humectación, adherencia y transparencia altamente mejoradas.

Las fibras de vidrio en forma de esterillas, cordones, fibras, tejidos, cintas, mechas, mecha tejida, y fibras, cordones, mecha o tejidos cortados, han demostrado ser un material óptimo para reforzar plásticos cuando se desean piezas moldeadas y laminadas de alta resisten-



283473

cia.

Aunque la combinación de resinas sintéticas y vidrio fibroso proporciona resistencias a la tracción, al cizallamiento, a la compresión y a la flexión que son inalcanzables con cualquier otra combinación de matriz resinosa y refuerzo fibroso, las resistencias obtenidas son inferiores a los valores potenciales inherentes a las fibras de vidrio. Las pérdidas de resistencia o las menores resistencias potenciales, conseguidas, son el resultado de la atrición abrasiva y/o química de las fibras antes de su incorporación a la resina para laminado o impregnación a ser reforzada, y de lo inadecuado tanto del enlace mecánico como químico que se consigue entre las fibras de vidrio y la matriz resinosa del laminado.

Para combatir la atrición o desgaste de preimpregnación de las fibras, se aplica a las fibras inmediatamente después de su formación una composición de apresto de moldeado o formación, la cual contiene también una resina sintética. Esta composición de apresto proporciona una película o capa protectora que sirve para proteger las fibras contra el deterioro que proviene de la abrasión mutua y del ataque por la humedad o por agentes químicos, que podrían experimentar de otro modo, durante la formación de la fibra y el tratamiento básico, tal como enrollado, torcido, pligado, formación de mecha, cortado, tejido y semejantes. Estas composiciones de apresto de formación comprenden usualmente un material formador de película, tal como una resina sintética que proporciona la capa protectora, un agente de copulación que mejora la adherencia del vidrio con la resina suministrando una intercara compatible que posee características y constituyentes tanto orgá

283473



nicos como inorgánicos, lubricantes que sirven para combatir la abrasión, y diversos aditivos auxiliares tales como emulsificantes, plastificantes y semejantes. Debe advertirse que durante el tratamiento básico, es esencial la utilización de tales composiciones de apresto de formación para evitar la atrición o desgaste de la fibra en tal extensión que impida el empleo usual de los productos fibrosos y el que sean relegados a una clasificación de desecho o pérdida. La protección del agente de copulación se extiende también a la protección contra el ataque de la humedad, ya que estos materiales son hidrófobos, y actúa evitando la entrada de la humedad en la intercara vidrio-recubrimiento.

Además de servir como medio protector esencial durante el tratamiento básico, el recubrimiento obtenido por medio de la composición de apresto de formación puede ser también de utilidad en lo que se refiere a la consecución de la adherencia mecánica y química entre las fibras de vidrio aprestadas y los impregnantes resinosos utilizados para formar piezas moldeadas y laminadas reforzadas. En este aspecto, la existencia o presencia del recubrimiento de apresto proporciona valores tanto positivos como negativos. Como aspecto beneficioso, el agente de copulación presente en las composiciones de apresto sirve para obtener alguna compatibilidad y una orientación favorable o enlace químico a través del agente de copulación entre las superficies de las fibras de vidrio y la resina de impregnación. Sin embargo, como factor perjudicial, la presencia del constituyente protector del apresto formador de película sirve como impedimento para la adherencia o

283473



5 enlace entre las fibras de vidrio y la resina de impregnación, debido a la compatibilidad limitada o incompatibilidad completa de la resina formadora de película con la resina de impregnación. Tales materiales formadores de película funcionan como una barrera física para la unión de la resina de impregnación con el vidrio y para la realización de los efectos beneficiosos completos del agente de copulación. Este defecto puede ser caracterizado como la incompleta humectación del recubrimiento de apresto por la resina de impregnación, debida a un efecto separador o compatibilidad, que perjudica la heterogeneidad de la intercara.

10

15 Además, la incompatibilidad del formador de película resinosa y la resina de impregnación proporciona un perjuicio adicional de naturaleza estética debido a que la intercara de formador de película no humedecida o incompatible entre la superficie de la fibra de vidrio y la resina de impregnación, proporciona un estado refractario en el que las fibras aparecen fácilmente en estructuras o laminados transparentes o translúcidos en forma de nebulosidad o aspecto "plumoso" que proviene de la visibilidad de las fibras.

20

25 Además, prevalecen también varios impedimentos, igualmente perjudiciales para alcanzar la unión mecánica satisfactoria. Tales impedimentos pueden ser clasificados en sentido general como (1) la incapacidad del cordón o haz fibroso para ser completamente impregnado o penetrado y humedecido por la resina impregnadora, y (2) las pobres cualidades de tracción de la superficie de las fibras de vidrio, que son lisas y, por consiguiente, no conducen a

30

283473



un buen enlace mecánico al someter a las fibras a colada en una matriz endurecible o al impregnarlas con una matriz endurecible.

5 La resistencia a la humectación e impregnación es también una consecuencia de la disposición o relación física de las fibras en estructuras usuales de varios filamentos, tales como cordones, fibras o mechas. En estas estructuras, la relación compacta y predominantemente de trabazón de las fibras evita la penetración de impregnante a través de la estructura de varios filamentos. Este problema no se encuentra en la aplicación de composiciones de apresto de formación a las fibras, debido al hecho de que tales materiales de recubrimiento se aplican usualmente a las fibras mientras están en una relación dispersada, relativamente paralela, o "en abanico" antes de ser agrupadas en un cordón o en una forma de varios filamentos.

10 Como resultado de la impregnación incompleta del cordón y el consiguiente enlace mecánico deficiente, los valores de resistencia de las piezas laminadas o moldeadas resultantes, son grandemente disminuídas.

15 Un segundo perjuicio del enlace mecánico proviene de las superficies relativamente lisas que proporcionan las fibras de vidrio. Cuando se aplican esfuerzos a las piezas laminadas reforzadas con fibras, tales esfuerzos son trasladados a la intercara fibra-matriz y la superficie lisa de la fibra conduce al desplazamiento de la fibra dentro de la matriz. Este estado tiene un efecto pronunciado sobre los valores de la resistencia en general y, especialmente, sobre los valores de resistencia

283473



al cizallamiento o a la flexión. Este efecto, en combinación con la incompleta humectación entre las caras y la incompleta penetración del cordón por el impregnante, da como resultado resistencias disminuídas que proporcionan un sistema no integrado de matriz y fibra que hacen también susceptible a la pieza laminada a los efectos perjudiciales de la penetración de la humedad, que es facilitada por la naturaleza semiporosa o "fibrosa" de la pieza laminada o integrada. Esta última condición es ayudada además por el hecho de que si las superficies de las fibras están sin tratar, se pueden caracterizar como hidrófilas.

Parece ser en esencia que de todos los factores considerados, la penetración, totalidad o grado de impregnación o de humectación de toda la estructura del cordón fibroso por la resina de laminación, es el factor más significativo en lo que se refiere a la obtención de un grado satisfactorio de resistencias potenciales de las estructuras laminadas. Esta conclusión resulta del hecho de que estudios de tales laminados indican que después de someter las fibras a esfuerzos normales, no permanecen fijamente unidas a la matriz resinosa, pero que la mayor parte de la resistencia original queda intacta siempre que los cordones fibrosos hayan sido completamente penetrados y envueltos por el impregnante para proporcionar un enlace mecánico ideal en el cual se evita que las fibras se desgasten una con otra, siendo absorbido el choque inicial de los esfuerzos aplicados, por el material resinoso amortiguador que está presente entre cada fibra adyacente. Debe observarse en este aspecto que las cuali

283473



dades de cohesión o de fricción inherentes que existen en
tre la superficie de la resina y de las fibras de vidrio,
son activas a pesar de la ausencia de un contacto de
unión o continuo entre la resina y las superficies de vi
5 drio, y de que la función de estas cualidades es aumenta
da normalmente por la aplicación de esfuerzos que sirven
para deformar la matriz resinosa y aumentar la presión de
contacto del vidrio con la resina. Por ejemplo, incluso
si se supone un compuesto de fibra y resina en el que to
10 das las fibras han sido suspendidas sin contacto en la
matriz resinosa, la aplicación de esfuerzo en cualquier
dirección efectuará el contacto entre la resina y la re-
sina y las fibras con la consiguiente obtención de las
cualidades de cohesión o fricción inherentes descritas,
15 debido a la naturaleza relativamente extensible de la re-
sina y al carácter no extensible de las fibras. Cuando
se aplica esta consideración a un compuesto en el que
las fibras y la resina del laminado no sometido a esfuer-
zos están principalmente en contacto, es evidente que
20 los efectos de cualquier discontinuidad de tal contacto
serán grandemente disminuídos después de la aplicación
de un esfuerzo que deforma el compuesto o laminado. En un
caso como éste se evitan también, los efectos perjudicia-
les de la humedad sobre las fibras en sí y sobre su cohe-
25 sión con la resina, a pesar del contacto discontinuo de
la resina y las fibras, si en la intercara entre la re-
sina y la fibra, por la que normalmente penetra la hume-
dad, está presente un material hidrófobo, tal como un ór-
ganosilano.

30 Como consecuencia de los factores y deficiencias

283473



anteriormente mencionados, los laminados reforzados con vidrio fibroso son incapaces de conseguir sus resistencias potenciales y están sujetos a una degradación prematura y a fallos o roturas por esfuerzos.

5 Es un objeto de la presente invención, proporcionar nuevos y no usuales refuerzos de vidrio fibroso para plásticos y laminados.

Un objeto más es la obtención de mejores laminados reforzados con vidrio fibroso.

10 Otro objeto es la obtención de métodos mejorados para la preparación de laminados reforzados con vidrio fibroso.

Todavía otro objeto es la obtención de métodos mejorados para la preparación de refuerzos de vidrio fibroso para plásticos y laminados.

15 Un objeto adicional es la obtención de nuevas composiciones formadoras de apresto compatibles con plásticos.

20 Otros objetos y ventajas se verán en la detallada descripción que sigue y en los dibujos en los que:

la FIGURA 1 es una vista en sección fragmentada a través de una pluralidad de fibras de vidrio de un cordón fibroso tratado de acuerdo con la invención, y

25 la FIGURA 2 es una vista en alzado y en perspectiva de dos fibras adyacentes seleccionadas de un cordón fibroso tratado de acuerdo con la invención.

Los objetos anteriormente mencionados se logran por medio de composiciones de apresto que comprenden material dividido en partículas incorporado a un formador de película resinosa que consiste en una resina que es so

283473

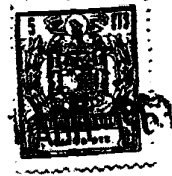


luble en, o compatible o reactiva con, impregnantes de poliéster, la aplicación de tales composiciones a fibras de vidrio, y la incorporación de fibras aprestadas con ellas a matrices o impregnantes resinosos y, preferiblemente, a impregnantes de poliéster, u otras resinas olefinicas, vinílicas, acrílicas, de estireno o semejantes, que son de naturaleza no saturada o que derivan de monómeros o reaccionantes no saturados.

Específicamente, la invención se refiere a fibras de vidrio recubiertas o aprestadas con un material dividido en partículas que sirve para separar o extender las fibras adyacentes en una estructura de varios filamentos, evitando el contacto continuo de tales fibras una con otra, y una fase adhesiva formadora de película que actúa adhiriendo el material dividido en partículas a las superficies de las fibras, sirve como envoltura protectora durante el tratamiento básico o de preimpregnación de las fibras y es soluble en, o reactivo o compatible con, el medio de impregnación para cuyo refuerzo sirven las fibras. Además, la composición de apresto contiene preferiblemente un coloide protector que sirve para cubrir o revestir las partículas de resina empleadas como ingrediente formador de película del apresto, evitando así la aglomeración y la precipitación consiguiente, las dificultades de tratamiento y la formación de una película inadecuada o una cubierta del revestimiento. La composición de apresto contiene también un agente de copulación el cual está preferiblemente hidrolizado, y que aumenta la unión o compatibilidad de la resina con el vidrio.

Otros aditivos opcionales incluyen lubricantes, emulsifi

283473



cantes, plastificantes y semejantes.

Se cree que cuando se forma una estructura que comprende una pluralidad de fibras sustancialmente paralelas, tales como un cordón, hilaza o mecha, a partir de fibras aprestadas con las composiciones de la invención, los materiales divididos en partículas funcionan como una pluralidad de cuñas físicas, separadores o abridores, que espacien o abren los filamentos adyacentes de la estructura, haciendo que el cordón sea más semejante a una mecha, conductor por capilaridad y, por consiguiente, más susceptible de impregnación. Esta creencia está apoyada por datos experimentales que se expondrán a continuación. Como consecuencia el cordón es impregnado y mojado más rápida y completamente por el medio de impregnación. Además, la superficie rugosa que comunican a las fibras los materiales en partículas que sobresalen radialmente, proporciona un refuerzo que suministra cualidades de tracción excelentes para una superior unión mecánica con la matriz que refuerzan. La combinación de estos factores, juntamente con la unión química mejorada que se expone más tarde con mayor detalle, proporciona una condición en la que se hace posible conseguir piezas laminadas y moldeadas que se caracterizan por resistencias significativamente aumentadas y por una transparencia poco usual.

Las mejoras en la adherencia mecánica se explican y entienden mejor en relación con los dibujos que se acompañan.

La FIGURA 1, representa una vista en sección fragmentada a través de tres fibras de vidrio adyacentes de

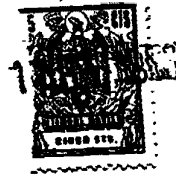
283473



un cordón fibroso que ha sido tratado de acuerdo con la invención. Como se muestra, las fibras de vidrio 11 están recubiertas con partículas 12 que, en este caso, tomen la forma de fibras diminutas y están adheridas a la superficie de las fibras de vidrio 11 por medio de una fase adhesiva 13 que sirve también como revestimiento protector o ingrediente formador de película de la composición de apresto. La mayor parte de las partículas 12 se muestran en una posición perpendicular o de extremo, con el fin de ilustrar por completo el efecto separador. Como se ha mostrado, en las zonas de una mayor proximidad 14 de las fibras adyacentes, las partículas de estas zonas sirven para separar las fibras adyacentes y evitar el contacto cara con cara de las fases adhesivas 13 de la composición de apresto o de las fibras 11. Como consecuencia, la penetración de la resina de impregnación a lo largo de las trayectorias indicadas en el dibujo mediante flechas, es grandemente aumentada. También es posible que esta circulación o penetración se facilite o aumente por la presencia de un organosilano en la fase adhesiva 13, que puede proporcionar características de humectación superiores.

La FIGURA 2 proporciona una vista en alzado y en perspectiva de dos fibras adyacentes 21 seleccionadas de un cordón fibroso tratado de acuerdo con la invención. Como puede verse, las dos fibras adyacentes 21 están separadas por la presencia de las partículas 22 que, en este caso, son groseramente esféricas, en la zona de la mayor proximidad. Por consiguiente, se obtiene una separación adecuada 23 para el paso de la resina de impregna-

283473



ción o laminación. La FIGURA 2 se emplea también para
ilustrar diversas formas de adherencia que pueden ser em-
pleadas, porque algunas partículas están adheridas a la
superficie de la fibra por medio de una película resino-
sa 24, mientras que otras están adheridas por medio de
partículas de resina 25. Este último tipo de adherencia
se puede emplear cuando no se considera conveniente ni
necesario un revestimiento o película protector continuo,
y puede conseguirse mediante una suspensión coloidal de
la resina.

Para mejorar más las cualidades de laminación o
impregnación de los refuerzos de vidrio fibroso de la in-
vención por medio de un aumento de la unión o compatibili-
dad química de la resina con las fibras aprestadas, se
emplea preferiblemente una resina de poliéster saturado
como revestimiento protector fase adhesiva de la composi-
ción de apresto. Estos poliésteres saturados están selec-
cionados por su relativa ausencia de enlaces reticulados
y su consiguiente solubilidad en, o compatibilidad o reac-
tividad, con las resinas de poliéster que se emplean co-
múnmente como resinas de impregnación o laminación. Las
características de solubilidad en, o de compatibilidad
con, la resina de impregnación se buscan basándose en la
teoría de que la posible función de enlace del agente de
copulación se realiza solamente si (1) el ingrediente
formador de película de la composición de apresto es di-
suelto por la resina de impregnación para permitir el ín-
timo contacto y la posible reacción del agente de copula-
ción con la resina de impregnación, o (2) si el ingre-
diente formador de película de la composición de apresto

283473



es reactivo, soluble en, o compatible con, la resina de impregnación cooperando así con el agente de copulación para unir u orientar la resina de impregnación con la superficie del vidrio a través del agente de copulación y/o el ingrediente formador de película de la composición de apresto.

En el caso de que no exista una verdadera unión de la superficie del vidrio con la resina formadora de película o con la resina de impregnación, la solubilidad o compatibilidad de la resina formadora de película con la resina de laminación es todavía muy conveniente. Para obtener todo el efecto hidrófobo o de exclusión de la humedad del agente de copulación, éste está preferiblemente presente en un estado no ocluido en la intercara de la fibra y la resina. Esto se conseguiría si la resina formadora de película fuera suficientemente soluble en la resina de impregnación. Lo mismo sería cierto si hubiera que utilizar las cualidades que mejoran la penetración o impregnación o humectación del agente de copulación. De una manera similar, si el agente de copulación proporciona una intercara orientada que proporciona compatibilidad con la resina por medio de sus grupos orgánicos, y compatibilidad con el vidrio por sus constituyentes inorgánicos (sílice o cromo), este efecto puede realizarse mejor si se hace desaparecer el efecto de oclusión de la resina formadora de película, mediante la disolución de esta resina por la resina de impregnación.

Alternativamente, si la resina formadora de película no es reactiva con, ni soluble en, la resina de impregnación, su compatibilidad con esta última resina pue

283473



de ser suficiente para evitar la formación de una interca
ra indeseable y puede mejorarse más por la compatibilidad
similar de los grupos orgánicos del agente de copulación
con las resinas formadoras de película y de impregnación.

5 Los ingredientes de las composiciones de apresto
de la presente invención se emplean, preferiblemente, en
los siguientes márgenes de proporción, los cuales se ex-
presan en porcentajes en peso.

10	resina de poliéster saturado	1 - 7%
	agente de copulación de óganosila-	
	no no saturado	0,1 - 3,0
	material dividido en partículas	0,05 - 5,0

15 Si se utiliza un lubricante, se emplea preferible
mente en una cantidad de entre 0,03 a 2,0% en peso. A es
te respecto, debe advertirse que aunque puede llegar a
ser necesario un lubricante para proporcionar una adecua
da resistencia a la abrasión para la supervivencia de mu
chas condiciones de tratamiento, no se cree que contribu
ya significativamente a la presente invención, y se uti-
liza lubricantes usuales.

20 En lo que respecta a la posible contribución de
los diversos ingredientes para las mejoras derivadas, se
cree que estas mejoras se obtienen por diversas combina-
ciones de materiales en partículas, formadores de pelícu
25 la resinosos y agentes de copulación. Además, se cree
que el principal contribuyente de estos tres tipos de ma-
teriales es el material en partículas. Esta creencia es-
tá basada sobre el hecho de que ninguna combinación cono-
cida de formador de película y agente de copulación, ha
30 proporcionado nunca valores de resistencia, humectación

283473



y transparencia del laminado, que se aproximen a los de la presente invención, incluyendo estas combinaciones de poliésteres saturados y agentes de copulación. La contribución predominante del material en partículas, así como el hecho de que formadores de película específicos proporcionan un mayor grado de mejora, está establecida por el hecho de que la adición de los materiales en partículas de la invención a composiciones de apresto usuales que contienen un formador de película de poli(acetato de vinilo), proporcionaron características superiores que las de los obtenidos empleando esta composición de apresto en su forma convencional, pero inferiores a las características obtenidas empleando un poliéster saturado como formador de película. Además, aunque se consiguieron resultados ligeramente superiores con un organosilano específico hidrolizado, se obtuvieron resultados sustancialmente similares con otros agentes de copulación.

Por consiguiente, parece ser que el principal incremento de mejora es atribuible directamente a la presencia del material en partículas, ejerciendo el tipo de formador de película utilizado una influencia apreciable sobre el grado de mejora conseguido, dentro del alcance de la mejora que hace posible el material en partículas, y ejerciendo el agente de copulación un efecto que es similar, pero menos intenso, que la influencia del formador de película. Sería de advertir también que a pesar de la contribución preponderante del material en partículas, esta contribución no puede conseguirse en ausencia del formador de película y del agente de copulación, dependiendo la mejora óptima del uso de tipos específicos de

283473



formadores de película y agentes de copulación.

El poliéster saturado que se emplea preferiblemente como ingrediente formador de película de las composiciones de apresto de la invención, puede describirse por lo general como una resina que está sustancialmente exenta de enlaces reticulados en el momento de exposición a la resina de impregnación. Por consiguiente, con el fin de evitar la insolubilidad o incompatibilidad que producen reticulación, el poliéster comprende, preferiblemente, el producto de reacción de un ácido dibásico y un alcohol divalente tal como el producto de reacción de anhídridos succínico y ftálico con propilén-glicol. Específicamente, se prefiere un producto de reacción de 24 partes en peso de anhídrido succínico, 36 partes en peso de anhídrido ftálico y 40 partes en peso de propilén-glicol. Alternativamente, se pueden emplear otros ácidos o anhídridos dibásicos, tales como ácidos adípico, oxálico, malónico o glutárico o sus anhídridos, y otros alcoholes divalentes, tales como etilén-glicol, trietilén-glicol, butilén-glicol, polietilén-glicol y semejantes.

Debe advertirse que se pueden utilizar beneficiosamente otros materiales distintos de los poliesteres saturados descritos, solos o como aditivos, siempre que posean las características de compatibilidad, reactividad o solubilidad anteriormente mencionadas, con la resina de impregnación que se emplea.

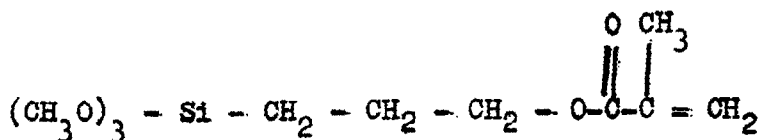
El derivado poliéster de propilén-glicol y anhídrido succínico y ftálico arriba descrito, se preparó por reacción de las cantidades especificadas de estos mate-

283473



5 riales junto con 0,08 partes de fosfito de trifenilo, en un reactor cerrado y haciendo burbujear nitrógeno a través de la mezcla del reactor. La reacción se realiza durante 8 horas a 165°C y después, a 200°C, hasta alcanzar un índice de acidez de 40. La resina resultante se diluye con acetona para obtener una solución que contiene 50% de sólidos, la cual es adecuada para su dispersión en una fase acuosa después de emulsificación con hidróxido amónico.

10 El agente de copulación que se utiliza es preferiblemente no saturado para aumentar su función de compatibilidad, reactividad o de copulación con los impregnantes de poliéster, así como con otros impregnantes, tales como acrilatos, polímeros y copolímeros de vinilo y vinilideno, polímeros y copolímeros de estireno, resinas de fenol y aldehído, y semejantes. Aunque los agentes de copulación preferidos son vinil silanos y, específicamente, el gamma metacriloxi propil trimetoxi silano que tiene la fórmula:



25 se pueden emplear también otros silanos no saturados, tales como vinil tris beta (metoxi etoxi) silano, vinil tricloro silano, vinil trietoxi silano y los alquenil, alil, metalil, crotil o etinil silanos y semejantes. Los silanos adecuados pueden describirse, por lo general, como los silanos en los que el átomo de silicio está unido a uno o más grupos hidrolizables, tales como grupos alcoxi, ariloxi o halógeno, y también a uno o más grupos orgáni-

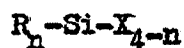
30

283473



cos alifáticos, que comprenden no más de 8 átomos de carbono y, preferiblemente, 6 ó menos átomos de carbono.

Los organosilanos preferidos tienen la siguiente fórmula general:



5
10
15
20
25
30

en la que R es un grupo orgánico que proporciona compatibilidad o reactividad con resinas de impregnación o de laminación superpuestas y que normalmente se selecciona del grupo que consiste en grupos carboxi, alquenoilo o alcohilo, tales como grupos acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, metililo, crotilo, estearilo, etilo o semejantes, X es un grupo hidrolizable, tal como un halógeno, alcoxi, ariloxi, amino y semejantes, y n es un entero que tiene un valor de 1 a 3. Tales composiciones proporcionan o comunican normalmente una naturaleza hidrófoba a superficies a las que se aplican. Además, estos materiales se hidrolizan preferiblemente antes de la aplicación al sustrato, en cuyo caso el grupo X es el residuo hidrolizado de los grupos hidrolizables descritos. Por ejemplo, la composición preferida gamma-metacriloxi propil trimetoxi silano, sería aplicada como gamma-metacriloxi propil trihidroxil silano, y el vinil triclorosilano sería utilizado como vinil trihidroxil silano. Como puede advertirse, se prefieren compuestos en los que el entero n tiene un valor de 1, pero se pueden emplear también compuestos dicloro, dialcoxi y similares. Además, los organosilanos pueden ser aplicados totalmente o en parte como productos polímeros o de condensación, por ejemplo polisiloxanos o polisilanotrioles, que se obtienen por hidrólisis



283473

de algunos silanos.

Generalmente, el material en partículas puede ser descrito como sustancialmente inerte, preferiblemente partículas inorgánicas que tienen un diámetro que es igual, preferiblemente, a no más de $1/3$ del diámetro de las fibras de vidrio a que se aplican. Aunque no es esencial que las partículas sean inertes, tampoco se necesita reactividad química para la simple función física de la presente invención, es decir, el efecto espaciador o separador. Sin embargo, esto no excluye la selección y utilización de materiales en partículas que conseguirán una función física o química además de separar o espaciar las fibras adyacentes. Por ejemplo, se pueden seleccionar partículas que tengan una afinidad para la superficie de la fibra de vidrio, la cual sirve para aumentar su adherencia a la misma, o una compatibilidad química con los otros constituyentes del sistema, es decir con la resina formadora de película, con el agente de copulación, con los lubricantes, con el coloide protector, con la resina de impregnación, con los emulsificantes, etc. Tales funciones adicionales pueden ser explotadas también como en el caso de materiales de tipo de carga, tales como dimetildioctadecil amonio y bentonita, que puede ser utilizado como un agente separador en combinación, como agente de carga y como agente de antibloqueo. La naturaleza en partículas de este material lo hace adecuado para ser usado como agente separador o espaciador de la invención, pudiendo servir también como una parte o todo el material de carga que es necesario para el producto final. Un beneficio más puede conseguirse si se desea un

283473 - 1



producto de vidrio fibroso que pueda ser cortado, funcionando también el agente espaciador en partículas como agente de antibloqueo. Los productos que pueden ser cortados se forman, por lo general, a partir de mecha de vidrio fibroso que se corta en pequeños segmentos. Para conseguir tales productos es muy conveniente que los segmentos de mecha se separen fácilmente en los segmentos de cordón individuales en que consisten. Tal separación es posible normalmente con las composiciones de apresto usuales, porque las características de "bloqueo" o adherencia de estas composiciones de apresto evitan la separación de los segmentos de cordón y dan como resultado un producto indeseable que está plagado de "terrones" o agregados de los segmentos de cordón. La separación mecánica de tales agregados es causa de una filamentación indeseable de los segmentos de cordón. Empleando un agente espaciador tal como la bentonita mencionada previamente, que funciona también como un agente de anti-bloqueo, se puede preparar mecha que se separa fácilmente en segmentos de cordón individuales después del cortado, y que proporciona segmentos de cordón que se caracterizan por una rápida y total humectación o impregnación debido al efecto separador, pudiendo ser utilizados para producir laminados de una transparencia y una resistencia poco usuales, como resultado de la unión superior de la resina con la fibra o de la integración de las fibras con la matriz.

La preferencia por los materiales en partículas de naturaleza inorgánica no está dictada por una necesidad estricta, sino más bien por la resistencia de estos

283473



materiales al medio ambiente en el que se emplean las partículas y por la compatibilidad de tales materiales inorgánicos con los agentes de copulación que se utilizan y con la superficie de vidrio. Por ejemplo, serían también utilizables partículas orgánicas que mantendrían su integridad física, por ejemplo, resistirían la disolución o hinchamiento en las composiciones de apresto durante toda la vida del refuerzo de vidrio fibroso, hasta el momento en que la resina de impregnación penetrara por completo en el refuerzo. En vista del hecho de que muchos sistemas de impregnación comprenden una solución de una resina en un disolvente tal como estireno, es muy probable que no sean adecuadas las partículas orgánicas que son solubles en el disolvente del material de impregnación. Otra característica perjudicial de muchos materiales orgánicos es su tendencia a producir defectos en el producto. Con respecto a la compatibilidad del material en partículas con el agente de copulación, debe advertirse que muchas partículas, tales como arcilla o sílice coloidal, proporcionan superficies de naturaleza similar a las superficies de las fibras de vidrio y, por lo tanto, compatibles o reactivas con los grupos hidrolizados del silano y con la superficie del vidrio.

Es conveniente restringir el diámetro de las partículas empleadas a no más de una tercera parte de los diámetros de las fibras a las que se aplican las partículas. Esta restricción se observa con el fin de evitar la producción de laminados que contengan una proporción desfavorable de vidrio a resina. Como las resistencias de laminados reforzados con vidrio fibroso unidireccional y,

283473



especialmente las resistencias a la compresión, disminuyen al emplear un contenido de vidrio de menos del 50 al 60% en volumen, puede observarse una disminución del tamaño de partícula para mantener la combinación más favorable de resistencias a la flexión, a la tracción y a la compresión. Este factor es menos significativo en lo que respecta a los refuerzos multi-direccionales, tales como cordón o esterilla cortada. Cuando el tamaño de partícula exceda del límite de una tercera parte del diámetro de las fibras de vidrio, la masa de tales partículas imposibilita alcanzar un contenido de vidrio en volumen de más del 40 al 50%. A este respecto, debe advertirse que las mejoras de transparencia y humectación de los laminados que se consiguen mediante la presente invención, no son apreciablemente disminuidas por la utilización de partículas que tengan una dimensión mayor que sea igual o mayor a $1/3$ del diámetro de las fibras a las que se aplican. Por consiguiente, se podrían emplear partículas de estos diámetros si es aceptable un sacrificio de las resistencias debido al contenido reducido de vidrio fibroso. Evidentemente, el tamaño mínimo de estas partículas se aproximan infinitamente, ya que cualquier saliente lateral sobre la superficie de la fibra tenderá a oponerse a un ajuste continuo entre las superficies de fibras adyacentes. Aunque podría parecer que el tamaño mínimo de tales partículas podría estar dictado por el espesor de la fase de adhesivo que las une a la superficie de la fibra, no es este el caso. Si se emplea, por ejemplo, la adherencia discontinua de las partículas tal como se muestra en la Figura 2, 25, no importaría el que las

283473



partículas poseyeran un diámetro que fuera inferior al del espesor del adhesivo, ya que la naturaleza discontinua de las partículas suministraría todavía un efecto separador. Además, aunque la fase de adhesivo sea una película continua que tenga un espesor mayor que la dimensión mayor de las partículas y sea también soluble en la resina de impregnación, todavía se conseguiría un efecto separador, porque el espesor de la película disminuiría por disolución en la resina de impregnación y, entonces, las partículas sobresaldrían para proporcionar un efecto separador que conduciría a la impregnación completa del cordón fibroso.

Volviendo al problema del diámetro máximo de los materiales en partículas, se ve que esta dimensión puede ser descrita adecuadamente como igual preferiblemente a no más de $1/3$ del diámetro de las fibras a las que se aplican las partículas y, como máximo, hasta una dimensión que sea inferior al diámetro del substrato de la fibra. Esta última limitación se crea prudente porque si las partículas tienen un diámetro igual al diámetro de las fibras, sería otra vez posible el ajuste continuo de la superficie de las fibras. Esto puede ser mejor representado observando la FIGURA 1 y considerando una de las fibras 11 como una partícula empleada para separar las otras fibras 11. Se puede percibir inmediatamente que partículas de este tamaño masivo no se colocarían por sí mismas en las zonas de mayor proximidad 14, sino que, por el contrario, tenderían a ocupar los intersticios de lados arqueados de que se dispone en el paquete de fibras. Con respecto a las partículas que tienen un

283473



5 diámetro mayor que los diámetros de las fibras a las que se aplican, surgen problemas todavía mayores. En el primer caso, la consiguiente e intensa disminución del contenido de vidrio, efectuaría disminuciones igualmente intensas en las resistencias de los laminados. En segundo lugar, es evidente la dificultad de adherir partículas de un tamaño como éste, ya que su masa tendería a forzar el enlace o adherencia y en el mejor de los casos sería difícil la recogida o aplicación del recubrimiento. Además, tales partículas grandes tenderían a orientarse por sí mismas en la superficie del cordón, incluso en el esfuerzo de torcer la fibra a la que se adhiere para conseguir tal situación. Además, partículas de este tamaño proporcionarían un punto de apoyo por el que podría partirse la fibra de vidrio doblándola en un arco relativamente pequeño.

10 Por consiguiente, el diámetro máximo de las partículas debe ser limitado a un tamaño menor que el diámetro de las fibras a las que se aplican. En este aspecto debe advertirse que esta limitación de tamaño está restringida al diámetro más bien que a la dimensión mayor de las partículas, ya que la restricción difiere en lo que respecta a las partículas fibrosas y aproximadamente esféricas. En el caso de partículas aproximadamente esféricas no surge el problema de las dimensiones mayores porque todas las dimensiones son sustancialmente iguales. Sin embargo, con partículas fibrosas la longitud de la partícula puede ser considerablemente mayor que el diámetro de las fibras de vidrio continuas a las que se aplican. Esto es cierto por el hecho de que tales partículas

283473

1 APR



5 fibrosas tenderán a orientarse por sí mismas paralelamente a las fibras de vidrio continuas y, por consiguiente, su diámetro es la dimensión que actúa para conseguir la separación de las fibras de vidrio continuas. Por consiguiente, el término "diámetro" tal como se emplea aquí en lo que se refiere al ingrediente en partículas de las composiciones de recubrimiento, define la dimensión mayor en el caso de partículas aproximadamente esféricas, y la dimensión menor en lo que se refiere a partículas que poseen una dimensión que es apreciablemente mayor que una de sus otras dimensiones, tales como partículas fibrosas o alargadas.

10 Como resultado, los materiales en partículas de la invención pueden ser definidos en lo que se refiere al tamaño, como que tienen un diámetro que es menor que el diámetro de las fibras de vidrio a las que se aplican y que es preferiblemente igual a no más $1/3$ del diámetro de las fibras de vidrio a las que se aplican.

15 Como las fibras de vidrio poseen normalmente diámetros de 5 a 15 micras, las partículas tendrían normalmente un margen de tamaño preferido de 1,67 a 5 micras y un margen de tamaño máximo de menos de 15 micras cuando se emplean con tales fibras. Sin embargo, la viabilidad de la utilización de fibras que tienen diámetros de menos de 5 micras o de más de 15 micras, hace que esta limitación dependa del diámetro real de las fibras empleadas.

20 Los materiales en partículas que se emplean preferiblemente en la invención, comprenden fibras diminutas de alúmina boehmita, de una longitud en el margen de 0,1 a 0,25 micras y de un diámetro de aproximadamente 0,002 -

283473



0,01 micras. El tamaño de estas fibras las convierte en una forma de alúmina verdaderamente coloidal y sus superficies se modifican por la adsorción de iones acetato. La composición de estas fibras es aproximadamente la siguiente, en la que las cantidades de constituyentes se expresan en porcentajes en peso:

Al OOH	83,1%
CH ₃ COOH	9,8
SO ₄	1,7
Agua	5,0
NH ₄	0,2
Na	0,07
Fe	0,02
SiO ₂	0,02

Tales fibras de alúmina boehmita resultan particularmente adecuadas para su aplicación a superficies de vidrio, debido a la afinidad que procede de su naturaleza catiónica. Las patentes U.S.A. 2.915.475 y 2.917.426 proporcionan una descripción adicional de tales fibras de alúmina.

Otros materiales en partículas adecuados incluyen carbonato cálcico precipitado recubierto en su superficie, pigmentos de sílice y diversas arcillas y semejantes. Por ejemplo, partículas de sílice coloidal con un diámetro de 0,015-0,2 micras, y partículas de arcilla y de carbonato cálcico con diámetros de 0,5, 4,8 y 5 micras, proporcionaron laminados de transparencia superior.

Es menos crítica la selección del lubricante empleado en las composiciones de apresto de la invención, porque las exigencias del material están limitadas a que

283473



1963

comunique una lubricación adecuada sin perjudicar la estabilidad y funciones de los otros ingredientes de la composición. Aunque se prefieren aminas catiónicas tales como los condensados de aminas y ácidos grasos, tales como ácidos esteárico y pelargónico, debido a su afinidad para la superficie del vidrio, se pueden emplear también otros lubricantes, tales como aceites vegetales, animales y minerales, polialcohileno-glicoles y semejantes.

Una formulación preferida comprende los siguientes ingredientes en los que las cantidades están expresadas en porcentajes en peso:

EJEMPLO

15	Resina de poliéster saturado (producto de reacción de anhídridos succínico y ftálico y propilén-glicol)	2,65 %
	Gamma-metacriloxi-propil-trimetoxi silano	0,5
	Alúmina boehmita coloidal	0,3
	Condensado de ácido esteárico y tetraetilen-amina	0,11
20	Alcohol de polivinilo	0,755
	Hidróxido amónico	0,3
	Agua	el resto

Los ingredientes arriba indicados se formulan calentando la resina hasta estado flúido, emulsificándola por medio de hidróxido amónico y añadiendo, a continuación, y agitando, soluciones acuosas de los restantes ingredientes a la resina emulsificada. El pH se ajusta seguidamente entre 2 y 5 por medio de la adición de un ácido, tal como ácido acético y, preferiblemente, a un pH de 3 a 4.

283473



La composición de apresto resultante puede ser aplicada seguidamente a fibras de vidrio en formación, mediante métodos de aplicación usuales. Aunque se prefieren aplicadores de tablero tales como los descritos en la patente U.S.A. núm. 2.873.718, se pueden también utilizar otros aplicadores usuales por contacto, inmersión o pulverización, tales como los aplicadores de almohadilla descritos en la patente U.S.A. número 2.390.370 y 2.778.764, los rodillos de transferencia expuestos en la patente U.S.A. número 2.693.429 y 2.742.737, la técnica de inmersión de la 2.732.883 o los métodos de pulverización de las patentes U.S.A. número 2.846.348 y 2.906.470.

Mediante estos métodos, se aplican a las fibras de vidrio y a las velocidades rápidas de formación, cantidades de los sólidos de la composición de apresto que comprenden entre 1 a 10% en peso del compuesto de recubrimiento de fibras y, preferiblemente, entre 2 a 5% en peso. Debe advertirse que las composiciones de apresto de la invención exhiben una estabilidad mayor que la experimentada anteriormente con composiciones de apresto que no contienen materiales en partículas. Como se ha indicado por la descripción del método de formulación, el hidróxido amónico se emplea simplemente como un emulsificante para la resina de poliéster saturado. El alcohol de polivinilo se utiliza en la función previamente descrita de coloide protector que sirve para recubrir las partículas de resina de poliéster y evitar con ello la aglomeración excesiva de estas partículas.

En lo que sigue se demuestran algunas de las mejoras conseguidas en virtud de la presente invención y



283473

reflejadas por las resistencias y la transparencia del laminado.

La Tabla 1 ilustra la resistencia a la flexión y a la compresión obtenidas con tejidos formados a partir de mechas tratadas de acuerdo con la invención.

TABLA I

MUESTRA	RESISTENCIA A LA FLEXION (kg/cm ²)		RESISTENCIA A LA COMPRESION
	En seco	Al cabo de 2 horas de inmersión en agua hirviendo.	En seco - Kg/cm ²
A	5012	4403	3024
B	3815	3192	2233
C	3934	2695	2415

Los laminados ensayados para obtener los datos expuestos en la tabla 1, comprendían 4 capas de mecha tejida con una construcción de 5 urdimbres por 4 tramas comprendiendo los cabos de la urdimbre una mecha de 60 cabos y una mecha de 30 cabos utilizada en la trama. Estas cuatro capas fueron impregnadas con un sistema que comprendía 92% en peso de una resina de poliéster no saturado, 7% en peso de estireno y 1% en peso de peróxido de benzoilo, y se curaron durante 30 minutos a 113° C en un marco de 25 x 25 x 0,3 cm. La muestra A comprendía mecha formada a partir de cordones de vidrio fibroso aprestados al formarse con la formulación del ejemplo, mientras que la muestra B estaba hecha de cordones aprestados con una emulsión de poli(acetato de vinilo) y vinil tris beta (metoxi etoxi)silano hidrolizado, y la muestra C estaba

283473



5 formada a partir de cordones aprestados con una emulsión de poli(acetato de vinilo) y un agente de copulación que comprendía el producto desionizado e hidrolizado del vinil siloxanolato de sodio. Debe advertirse que las muestras B y C llevan dos composiciones de apresto comerciales que comprenden los materiales utilizados predominantemente en los refuerzos de vidrio fibroso producidos actualmente para el reforzado de poliéster. Todos los valores numéricos expuestos en la Tabla I comprenden realmente un promedio obtenido por ensayo de tres probetas diferentes de cada una de las muestras.

10 Debe advertirse que los materiales de la invención demuestran una mejora de 17,4 a 31,4% en resistencias a la flexión en seco, de 38 a 63% en resistencias a la flexión en húmedo, y de 25 a 35% en resistencias a la compresión.

15 Sin embargo, debe advertirse que las mejoras de resistencia que representan los datos incorporados en la Tabla I, no ilustran la mejora total con respecto a tales resistencias. Específicamente, se pueden conseguir aumentos de resistencia mucho mayores con los materiales de la invención, 1) aumentando el número de capas de refuerzo utilizadas, y 2) aumentando la proporción de refuerzo a matriz resinosa.

25 La mejora (1) arriba indicada se demuestra mediante los datos contenidos en la Tabla II a continuación.

TABLA II

RESISTENCIA A LA FLEXION EN SECO (kilos/cm²)

Número de capas de refuerzo	Muestras:		Porcentaje de aumento de la resistencia obtenido con la muestra A.
	A	B	
4	5012	3815	31,4
5	6426	4480	35,4
7	6531	4697	39,0

283473



283473



Los datos arriba indicados se obtuvieron utilizando el método empleado con la Tabla I para preparar laminados adicionales que comprendían 5 y 7 capas de muestras de mecha A y B con cantidades iguales de la misma resina de impregnación. De la Tabla II puede observarse que, además de aumentar la resistencia a la flexión en seco, el porcentaje de aumento de tales resistencias obtenido mediante la mecha tratada de acuerdo con la invención, fue aumentado también de 31,4% con cuatro capas de refuerzo, a 35,4% con cinco capas de refuerzo y 39,0% al ser impregnadas 7 capas de refuerzo.

Todavía más, se consigue una mejora (2) en virtud del hecho de que se puede emplear una cantidad mayor de refuerzo cuando se utilizan fibras de vidrio recubiertas con las composiciones. Por ejemplo, al preparar los laminados de las tablas I y II, el número de capas utilizadas estaba limitado por las cualidades de impregnación de la mecha tejida. Específicamente, para obtener un laminado satisfactorio con la cantidad o resina utilizada para preparar los laminados de cuatro capas, sólo podrían ser utilizadas cuatro capas de los tipos B y C de mechas. Aunque no se podría añadir una quinta capa de B o C, se descubrió que se podría emplear una quinta capa de la mecha de la invención para obtener un laminado-integrado con el mismo espesor sustancialmente que los laminados de cuatro capas. Mediante la adición de la quinta capa se obtiene un laminado que posee una resistencia a la flexión en seco de 6769 kg/cm^2 , una resistencia a la flexión en húmedo (después de ebullición durante dos horas) de 6.300 kg/cm^2 y una resistencia a la compresión en seco

283473-1



de 4371 kgs/cm². Por consiguiente, se puede ver que se consiguió una mejora de resistencia a la flexión en seco de 77,4% sobre el laminado que incorpora la mecha B, y una resistencia a la flexión mayor que la obtenida con 7 capas de la mecha de la invención, en la cantidad de resina necesaria para la formación de un laminado de mecha B de 7 capas, con las cualidades de impregnación óptimas de los materiales de la invención.

Las mejoras extraordinarias con respecto a la rapidez de impregnación y transparencia del laminado que se derivan de los métodos y materiales de la invención, son de una importancia sustancialmente equivalente a las resistencias mejoradas. Estas mejoras se demuestran fácilmente mediante las Tablas III y IV a continuación.

Aunque el ensayo más convincente con respecto a la transparencia del laminado comprende un examen visual de los laminados que contienen refuerzos usuales y materiales mejorados de la invención, los datos de la Tabla III proporcionan una expresión numérica de esta mejora en términos de porcentaje de luz que pueden ser transmitida a través de los laminados. Durante el examen a simple vista previamente mencionado, los refuerzos usuales son fácilmente visibles y prestan a los laminados un aspecto turbio o velado, mientras que los refuerzos de la invención son invisibles excepto para un examen muy riguroso.

Los datos de la Tabla III expresan el porcentaje de luz incandescente que es transmitida a través de laminados que comprenden una cantidad igual de la misma resina y una cantidad igual de refuerzo fibroso aprestado con

283473



las composiciones utilizadas en los ejemplos anteriores
A, B y C de las Tablas III y IV.

5 Las lecturas (% de transmisión de luz) de la Ta-
bla III comenzaron inmediatamente después de la impregna-
ción del refuerzo y continuaron durante los dos minutos
siguientes:

MUESTRAS DE LAMINADO	TANTO POR CIENTO DE TRANSMISION DE LUZ EN LOS INTERVALOS SIGUIENTES (SEGUNDOS) DESPUES DE LA IMPREGNACION										
	15	30	45	60	75	90	105	120			
A	15	30	52	66	74	78	80	80			
B	0	25	38	50	60	66	70	72			
C	5	10	21	32	40	48	55	60			

283473



283473



Es fácilmente evidente que se consigue una trans-
parencia mejorada con los materiales de la invención ca-
si desde el momento de la impregnación, y que tal mejora
se mantiene en toda la fase de humectación o impregna-
ción. Como los valores arriba indicados fueron obtenidos
también a intervalos dados después de la impregnación,
se obtiene alguna indicación de la rapidez de la impreg-
nación. Específicamente, al cabo de un segundo el lamina-
do está suficientemente mojado para que permita la trans-
misión del 15% de la luz que incide sobre él. Además, al
cabo de 60 segundos, el laminado de la invención se im-
pregna adecuadamente para permitir una mejora del 106% de
la transmisión de la luz sobre la muestra C, y una mejo-
ra similar del 32% con respecto a la muestra B.

Para indicar mejor la rapidez de la impregnación
de los materiales de la invención, se determinó la velo-
cidad de impregnación, que está representada por la pen-
diente de la curva de luz transmitida y se expone en la
Tabla IV a continuación.

TABLA IV

MUESTRA	VELOCIDAD MAXIMA DE IMPREGNACION (1-10)	INTERVALO DESPUES DE LA IMPREGNACION CUANDO SE CONSIGUE LA VELOCIDAD MAXIMA.
A	6,9	27 segundos
B	3,2	54 segundos
C	2,7	36 segundos

A partir de estos datos se puede percibir que los mate-
riales de la invención son capaces de ser impregnados a

283473-



5 una velocidad que es un 116% y un 155% mayor que las velocidades de las muestras B y C, respectivamente, y que el tiempo para alcanzar la máxima velocidad de impregnación es la mitad del necesario para la muestra B y solamente tres cuartas partes del tiempo necesario para la muestra C.

10 Para indicar las mejoras de resistencia obtenidas cuando se emplean materiales de la invención como refuerzo en otras formas distintas de las mechas tejidas, se ensayaron laminados que contenían mecha en una forma cortada y no integral, para obtener los datos de la Tabla V.

TABLA V

RESISTENCIA A LA FLEXION (Kg/cm²)
 EN SECO EN HUMEDO (2 h. ebullición)
 RESISTENCIA A LA COMPRESION

MUESTRA DE LAMINADO	RESISTENCIA A LA FLEXION (Kg/cm ²) EN SECO	RESISTENCIA A LA FLEXION (Kg/cm ²) EN HUMEDO (2 h. ebullición)	RESISTENCIA A LA COMPRESION
A	2429	1995	2219
D	1498	1274	1596

283473



283473



5 Para obtener los datos de la Tabla V, se moldearon cajas a partir de mezclas previas de resina de poliéster que contenían aproximadamente 26% en peso de mecha de vidrio fibroso cortada, mediante un método emparejado de moldeo de metales, y se sometieron a ensayo de resistencia a la flexión y a la compresión. El refuerzo del laminado de muestra A se preparó cortando la mecha empleada en las muestras A de las Tablas I a IV, hasta una longitud de 2,5 a 5 cm, mientras que la muestra D
10 comprendía longitudes similares de una mecha que tenía una composición de apresto de poli(acetato de vinilo). Es evidente que con los materiales de la invención se obtienen resistencias muy aumentadas.

15 Aunque la mayor parte de la descripción suministrada por esta memoria ha sido limitada a la utilización de los materiales de la invención con resinas de poliéster y, especialmente, con resinas de poliéster no saturado, debe advertirse que los materiales son también adecuados para uso con otros materiales de impregnación.

20 Aunque la compatibilidad química de poliésteres no saturados con las composiciones de apresto de la invención es especialmente conveniente, debe advertirse que la naturaleza porosa de los refuerzos que deriva del efecto separador o espaciador del material en partículas, los hace susceptibles de una impregnación completa y rápida
25 por los medios fluidos, independientemente de la existencia o grado de compatibilidad entre la composición de apresto y el impregnante. Sin embargo, la suma total de las características altamente convenientes de los sistemas de la invención, son un resultado del efecto combina
30

283473



do de la mejora de la unión química derivada de esta com
patibilidad, y los aumentos de la unión mecánica que pro
ceden de la separación de las fibras.

5 Debe comprenderse que los tratamientos de la in-
vención pueden ser aplicados con mucha ventaja a cual-
quier estructura de varios filamentos, tal como cordones,
hilados, hilo cortado, mecha, mecha tejida, tejidos, cin-
tas formadas a partir de cordones continuos, así como
cordón, hilo, fibra, mecha o tejido cortados y esteri-
10 llas y formas previas formadas a partir de cordón o me-
cha cortados, y a piezas moldeadas, laminados, formas
previas, recubrimientos, piezas coladas y semejantes que
pueden utilizar tales refuerzos.

15 Es evidente que la presente invención proporci-
ona nuevos refuerzos de vidrio fibroso, laminados reforza-
dos, métodos para la preparación de refuerzos y lamina-
dos y composiciones de apresto de formación nuevas.

20 También es evidente que se pueden efectuar diver
sos cambios, alteraciones y sustituciones en los materia
les, métodos y productos de la invención sin apartarse
del espíritu de la invención, como se define en las si-
guientes reivindicaciones:

25 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América, el 19 de Diciem-
bre de 1.961, bajo el número 160.526, se acoge a los be-
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

N O T A



Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de un refuerzo fibroso absorbente, según las cuales el mismo comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en relación sustancialmente paralela y con superficies revestidas con una composición que comprende una dispersión acuosa de: a) una pluralidad de partículas discontinuas que tienen un diámetro que es menor que el diámetro de dichas fibras de vidrio, b) un material resinoso formador de película que adhiere dichas partículas a dichas superficies y c) un agente de copulación elegido del grupo consistente en compuestos de organosilicio que tienen al menos un grupo orgánico unido directamente a un átomo de silicio, y complejos de cromo de Werner, en que dichas fibras de vidrio estén espaciadas y separadas de su aplicación íntima en los puntos de más estrecha proximidad existentes entre fibras adyacentes, por la presencia de dichas partículas en dichos puntos.

2.- Mejoras introducidas en la fabricación de un refuerzo fibroso absorbente según las cuales el mismo comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en relación sustancialmente paralela y que tienen superficies recubiertas con una composición que comprende una dispersión acuosa de: a) una pluralidad de partículas discontinuas con un diámetro que es menor que el diáme-

283473



tro de dichas fibras de vidrio siendo dichas partículas
resistentes a la disolución y a una reducción sustancial
del tamaño de la partícula por la acción de todos los de
mas ingredientes de dicha dispersión acuosa, b) una resi
5 na de poliéster saturado que adhiere dichas partículas a
dichas superficies, y c) un agente de copulación que
tiene la fórmula general $R \text{SiX}_{4-n}$
donde R es un radical orgánico elegido del grupo consis-
tente en grupos carboxi, carboxi-alcoxi, alquenoilo y al-
10 cohilo, X es un radical elegido del grupo consistente en
radicales halógeno alcoxi, ariloxi y los productos de hi-
drólisis de halógeno, radicales alcoxi y ariloxi, y n
es un entero que tiene un valor de 1 a 3, en el cual di-
chas fibras de vidrio están espaciadas y separadas de su
15 íntimo contacto en los puntos de más estrecha proximidad
existentes entre fibras adyacentes por la presencia de
dichas partículas en dichos puntos.

3. Mejoras según el punto 2, según las cuales di-
cha composición de recubrimiento es el residuo sensible-
20 mente seco de dicha dispersión acuosa.

4.- Mejoras según el punto 2, según las cuales
dichas partículas son entre 0,05 y 5% en peso de un mate-
rial en partículas elegido del grupo consistente en fi-
bras de alúmina, sílice, carbonato de calcio y arcilla.

25 5.- Mejoras según el punto 2, según las cuales
dichas partículas son entre 0,05 y 5% en peso de fibras
de alúmina.

6.- Mejoras según el punto 2, según las cuales
dicha resina de poliéster saturado es entre 1 a 7% en pe-
30 so del producto polímero de reacción de un alcohol diva-

283473: 1AB



lente y una composición elegida del grupo consistente en ácidos bibásicos y anhídridos de ácido.

5 7.- Mejoras según el punto 2, según las cuales dicha resina de poliéster saturado es entre 1 a 7% en peso del producto de reacción polímero de propilen-glicol, o anhídrido succínico y anhídrido ftálico.

10 8.- Mejoras según el punto 2, según las cuales dicho agente de copulación es entre 0,1 a 3% en peso del producto de hidrólisis de dicho agente de copulación que tiene la fórmula general $R_n Si X_{4-n}$.

15 9.- Mejoras según el punto 2, según las cuales dicho agente de copulación es entre 0,1 a 3% en peso de un material seleccionado del grupo que consiste en los productos de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano, vinil tris beta (metoxi etoxi) silano y vinil triclorosilano.

20 10.- Mejoras según el punto 2, según las cuales dicho agente de copulación es entre 0,1 a 3% en peso del producto de hidrólisis del gamma metacriloxi propil trimetoxi silano.

25 11.- Mejoras introducidas en la fabricación de un refuerzo fibroso absorbente, según las cuales el mismo comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en relación sustancialmente paralela y con superficie recubiertas con una composición que comprende una dispersión acuosa de: a) entre 0,05 a 5,0% en peso de un material en partícula seleccionado del grupo que consiste en fibras de alúmina, sílice, carbonato cálcico y arcilla, b) entre 1 a 7% en peso de una resina de poliéster saturado y c) entre 0,1 a 3% en peso de un agente de co

30



283473

pulación de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano, vinil tris beta (metoxi etoxi) silano y vinil triclorosilano.

5 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de un refuerzo fibroso absorbente, según las cuales el mismo comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en relación sustancialmente paralela y con superficies recubiertas con una composición que comprende una dispersión acuosa de a) entre 0,5 a 5,0% en peso de fibras de alúmina, b) entre 1 a 7% en peso del producto polímero de reacción de propilén-glicol, anhídrido succínico y anhídrido ftálico y c) entre 0,1 a 3% en peso del producto de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano.

15 13.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de apresto para fibras de vidrio, según las cuales dicha composición comprende una dispersión acuosa de a) una pluralidad de partículas discontinuas que tienen un diámetro menor que el diámetro de dichas fibras de vidrio, b) un formador de película resinosa capaz de adherir dichas partículas a las superficies de dichas fibras de vidrio, y c) un agente de copulación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organosilicio que tienen por lo menos un grupo orgánico directamente unido a un átomo de silicio, y complejos de cromo de Werner.

25 30 14.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de apresto para fibras de vidrio, según las cuales dicha composición comprende una dispersión acuosa de a) una pluralidad de partículas discontinuas

283473



que tienen un diámetro inferior al diámetro de dichas fibras de vidrio, siendo dichas partículas resistentes a la disolución y a una reducción sustancial del tamaño de partícula por la acción de todos los demás ingredientes de dicha dispersión acuosa. b) una resina de poliéster saturado capaz de adherir dichas partículas a las superficies de dichas fibras de vidrio, y c) un agente de co-
pulación que tiene la fórmula general $R_n Si X_{4-n}$ en la cual R es un radical orgánico seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxi, carboxi-alcoxi, alqueniilo y alcoholilo, X es un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alcoxi, ariloxi y los productos de hidrólisis de halógeno, radicales alcoxi y ariloxi, y n es un entero que tiene un valor de 1 a 3.

15. - Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de apresto para fibras de vidrio, según las cuales dicha composición comprende una dispersión acuosa de a) entre 0,05 a 5% en peso de partículas discontinuas seleccionadas del grupo que consiste en fibras de alúmina, sílice, carbonato cálcico y arcilla, b) entre 1 a 7% en peso del producto de reacción polímero saturado de un alcohol bivalente y una composición seleccionada del grupo que consiste en ácidos dibásicos y anhídridos de ácido, y c) entre 0,1 a 3% en peso de un organosilano seleccionado del grupo que consiste en los productos de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano, vinil tris beta (metoxi etoxi) silano, y vinil tricloro silano.

16. - Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de apresto para fibras de vidrio, según

283473 - 1A



las cuales dicha composición comprende una dispersión acuosa de a) entre 0,05 a 5% en peso de fibras de alúmina, b) entre 1 a 7% en peso del producto de reacción polímero de propilén-glicol, anhídrido succínico y anhídrido ftálico y c) entre 0,1 a 3% en peso del producto de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano.

5
10
15
20

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de una estructura reforzada, según las cuales dicha estructura comprende a) una matriz que consiste esencialmente en una resina sintética solidificada y b) una fase de refuerzo discontinua dentro de dicha matriz y que comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en una relación sustancialmente paralela y con superficies recubiertas de una composición que comprende el residuo seco de una dispersión acuosa de una pluralidad de partículas discontinuas que tienen un diámetro inferior al diámetro de dichas fibras de vidrio, un formador de película resinosa que adhiere dichas partículas a dichas superficies y un agente de copulación seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organosilicio que tienen por lo menos un grupo orgánico directamente unido a un átomo de silicio, y complejos de cromo de Werner.

25
30

18.- Mejoras introducidas en la fabricación de una estructura reforzada, caracterizadas porque la misma comprende: a) una matriz que consiste esencialmente en una resina sintética solidificada, y b) una fase de refuerzo discontinua dentro de dicha matriz y que comprende una pluralidad de fibras de vidrio agrupadas en una relación sustancialmente paralela y que tienen superficies recubiertas con una composición que comprende el re

283473-1



5 siduo seco de: una dispersión acuosa de: una pluralidad
de partículas discontinuas con un diámetro que es menor
que el diámetro de dichas fibras de vidrio, siendo di-
chas partículas resistentes a la disolución y a una re-
ducción sustancial en el tamaño de las mismas por la ac-
ción de todos los demás ingredientes de dicha dispersión
acuosa; un poliéster saturado que adhiere dichas partícu-
las a las superficies de dichas fibras de vidrio, y un
agente de copulación que tiene la fórmula general $R_n Si$
10 X_{4-n} donde R es un radical orgánico elegido del grupo
consistente en grupos carboxi, carboxi-alcoxi, alquenoilo
y alcohilo, X es un radical elegido del grupo consisten-
te en halógeno, alcoxi, ariloxi y los productos de hidró-
lisis de halógeno, alcoxi, y ariloxi y n es un entero
15 que tiene un valor de 1 a 3.

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de
una estructura reforzada caracterizadas porque la misma
comprende una matriz consistente esencialmente en una re-
sina sintética solidificada, y una fase de refuerzo dis-
20 continua dentro de dicha matriz y que comprende una plu-
ralidad de fibras de vidrio agrupadas en una relación
sustancialmente paralela y que tienen superficies recu-
biertas con una composición que comprende el residuo se-
co de una dispersión acuosa de: entre 0,05 a 5% en peso
de partículas discontinuas elegidas del grupo consisten-
25 te en fibras de alúmina, sílice, carbonato de calcio y
arcilla; entre 1 a 7% en peso del producto de reacción
polímero saturado de un alcohol divalente y una composi-
ción elegida del grupo consistente en ácidos bibásicos y
30 anhídridos de ácido; y entre 0,1 a 3% en peso de un orga

283473



nosilano elegido del grupo consistente en los productos de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano, vinil tris beta (metoxi etoxi) silano y vinil tricloro silano.

5

20.- Mejoras introducidas en la fabricación de una estructura reforzada, que comprende una matriz consistente esencialmente en una resina sintética solidificada y una fase discontinua de refuerzo dentro de dicha matriz y que comprende una pluralidad de fibras de vidrio

10

agrupadas en una relación sustancialmente paralela y que tienen superficies recubiertas por una composición que comprende el residuo seco de una dispersión acuosa de: entre 0,05 y 5% en peso de fibras de alúmina; entre 1 a 7% en peso del producto polímero de reacción de glicol

15

propilénico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico, y entre 0,1 a 3% en peso del producto de hidrólisis de gamma metacriloxi propil trimetoxi silano.

20

21.- Mejoras según el punto 20, según las cuales dicha resina sintética solidificada es una resina de poliéster insaturado.

25

22.- Un método para el aprestado de fibras de vidrio, que comprende: aplicar un recubrimiento a las superficies de dichas fibras de vidrio, consistiendo dicho recubrimiento en esencia en una dispersión acuosa de:

30

una pluralidad de partículas individuales que tienen un diámetro que es menor que el diámetro de dichas fibras de vidrio; un formador de película resinoso que adhiere dichas partículas a dichas superficies, y un agente de copulación elegido del grupo consistente en compuestos de organosilicio que tienen por lo menos un grupo orgánico

283473



unido directamente a un átomo de silicio y complejos de cromo de Werner; y agrupar una pluralidad de dichas fibras de vidrio en una relación sustancialmente paralela.

23.- Un método para el aprestado de fibras de vidrio que comprende: aplicar un recubrimiento a las superficies de dichas fibras de vidrio, consistiendo dicho recubrimiento esencialmente en una dispersión acuosa de: una pluralidad de partículas individuales que tienen un diámetro que es menor que el diámetro de dichas fibras de vidrio, siendo dichas partículas resistentes a la disolución y a una reducción sustancial en el tamaño de partículas por la acción de todos los demás ingredientes de dicha dispersión acuosa, una resina de poliéster insaturado que adhiere dichas partículas a la superficie de dichas fibras de vidrio y un agente de copulación que tiene la fórmula general $R_n SiX_{4-n}$ donde R es un radical orgánico seleccionado del grupo consistente en grupos carboxi, carboxi-alcoxi, alquenilo y alcoholo, X es un radical elegido del grupo consistente en halógeno, alcoxi, ariloxi y los productos de hidrólisis de halógeno, alcoxi y ariloxi, y n es un entero con un valor de 1 a 3; y agrupar una pluralidad de dichas fibras de vidrio en una relación sustancialmente paralela.

24.- Un método para el aprestado de fibras de vidrio, que comprende: aplicar un recubrimiento a las superficies de dichas fibras de vidrio, consistiendo dicho recubrimiento en esencia en una dispersión acuosa de: entre 0,05 y 5% en peso de partículas individuales elegidas del grupo consistente en fibras de alúmina, sílice, carbonato de calcio y arcilla; entre 1 y 7% en peso del

283473



5 producto de reacción polímero saturado de un alcohol di-
valente y una composición elegida del grupo consistente
en ácidos bibásicos y anhídridos de ácido, y entre 0,1 y
3% en peso de un organosilano elegido del grupo consis-
tente en los productos de hidrólisis de gamma metacri-
xi propil trimetoxi silano, vinil tris beta (metoxi eto-
xi) silano y vinil tricloro silano; y agrupar una plure-
lidad de dichas fibras de vidrio en una relación sustan-
cialmente paralela.

10 25.- Un método para el aprestado de fibras de vi-
drio, que comprende: aplicar un recubrimiento a la super-
ficie de dichas fibras de vidrio, consistiendo dicho re-
cubrimiento en esencia en una dispersión acuosa de: entre
0,05 y 5% en peso de fibras de alúmina, entre 1 y 7% en
15 peso del producto polímero de reacción de glicol propilé-
nico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico y entre 0,1
y 3% en peso del producto de la hidrólisis de gamma meta-
cristoxi propil trimetoxi silano y agrupar una pluralidad
de dichas fibras de vidrio en una relación sustancialmen-
te paralela.

20 26.- Mejoras introducidas en la fabricación de un
refuerzo fibroso absorbente.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en el dibujo que se acompaña y para
los fines que se han especificado.



283473

Esta Memoria consta de cincuenta y una hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 ABR. 1963

Alberto de Ezpeleta
García

283473

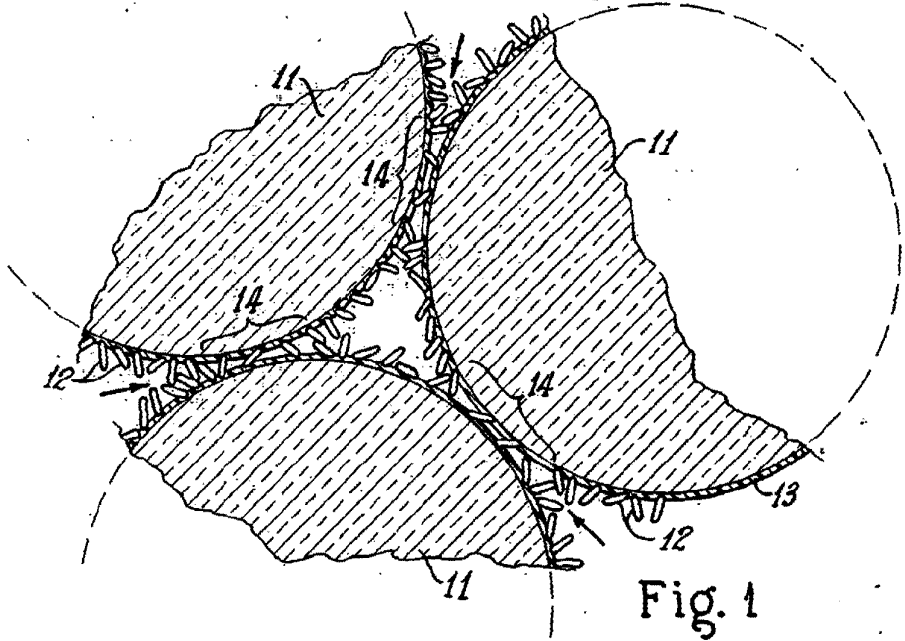


Fig. 1

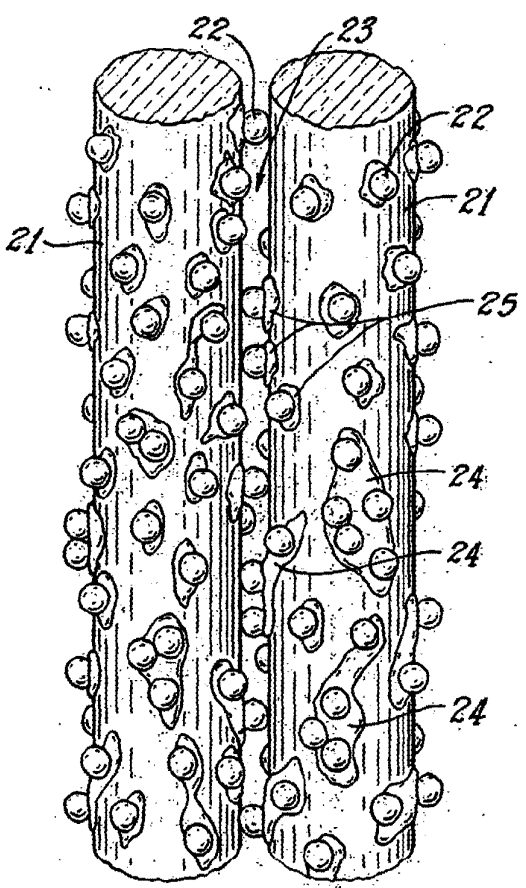


Fig. 2

John H. Edwards
For Patent