

PATENTE DE INVENCION.

ICI 64/22 - Case P.17997/

18471.  
-----

321 101



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento de obtención de una composición  
termoplástica reforzada"

*Solicitante:* Imperial Chemical Industries Limited, entidad -  
inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones  
polímeras y, en especial, a composiciones  
polímeras termoplásticas que contengan cargas  
minerales.

5. Se ha propuesto añadir cargas tales

~~321001~~

- 2 321101



como fibras de vidrio, de amianto y mica, los materiales termoplásticos, con objeto de reforzar estos.

5. Se ha comprobado que el efecto de refuerto puede mejorarse tratando la carga de modos determinados antes de incorporarla al polimero.

10. Consiguientemente, se proporciona un procedimiento, para obtener una composición termoplástica reforzada, que comprende el incorporar una carga mineral a un material polímero termoplástico, caracterizado porque dicha carga mineral está revestida con una resina epóxido, amina-curable, o con una amina endurecedora para la resina epóxido, o con ambas, una resina epóxido amina-curable y una amina endurecedora para la misma, antes de incorporar la carga revestida al material termoplástico; cuando la carga está revestida con una resina epóxido amina-curable, se añade una amina endurecedora para la misma al material polímero termoplástico; cuando la carga se reviste con una amina endurecedora, se añade una resina epóxido amina-curable al material polímero termoplástico, y cuando la carga está revestida con ambas, la resina epóxido amina-curable y la amina endurecedora para la misma, la carga revestida se incorpora al material polímero termoplástico, antes de que la resina epóxido se haya curado por completo.

15.

20.

25.

30.

321101

- 3

~~321001~~

2



Otra particularidad de este invento -

- consiste en la preparación de composiciones polímeras orgánicas reforzadas, que comprende el incorporar una carga mineral a la composición, y se caracteriza porque la carga mineral se trata primero con un silano que contiene uno o mas grupos reactivos, y luego se trata con una resina epóxido amina-curable, y una amina endurecedora para la misma, como antes se indica.
- 5.
10. Por medio de este invento, se proporcionan también materiales termoplásticos reforzados por incorporación a los mismos de una carga mineral, caracterizados porque la carga mineral se trata con una resina epóxido amina-curable, y una amina endurecedora para la misma, como antes se describe.
- 15.
- Otra particularidad de este invento -
- consiste en proporcionar un material termoplástico reforzado por incorporación al mismo de una carga mineral, y se caracteriza porque la carga mineral se trata primero con un silano y luego se trata con una resina epóxido amino-curable y con una amina endurecedora para la misma, como anteriormente se describe.
- 20.
25. Si la resina epóxido y la amina endurecedora han de distribuirse sobre la carga, pueden aplicarse bien en forma de solución o partiendo de una dispersión acuosa o no acuosa, por conveniencia, se prefiere que la resina epóxido y la amina endurecedora se apliquen juntas en un disolvente -
- 30.

321101

- 4 -

~~321001~~



común, sobre la carga, y que el disolvente se deje evaporar antes de la aplicación a la composición polímera orgánica.

- Los materiales polímeros termoplásticos
5. susceptibles de usarse, incluyen polímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de este cuerpo con otros monómeros copolimerizables. Los monómeros susceptibles de copolimerizarse con cloruro de vinilo, incluyen ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo,
10. cloruro de vinilideno, ésteres alquílicos de ácidos insaturados mono- o di- carboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y fumárico, en especial los ésteres metílicos y etílicos de dichos ácidos; acrilonitrilo, metacrilonitrilo y anhídrido maleico. Se prefiere que, cuando se refuerzan polímeros de cloruro de vinilo, el polímero contenga como mínimo 70% en peso de cloruro de vinilo. Otros polímeros termoplásticos adecuados incluyen poliamidas tales como polihexametileno
15. adipamida, polihexametileno sebacamida y policaprolactama; y polímeros oximetilénicos, o sea, polímeros constituidos totalmente por unidades oximetilo ( $\text{OCH}_2$ ) o constituidos por unidades oximetileno con pequeñas cantidades (normalmente hasta 15 por cada
20. 100 de la cadena polímera) de unidades derivadas de monómeros copolimerizables con formaldehído o trioxano y, con preferencia que contengan por lo menos dos átomos de carbono adyacentes.

- Los ejemplos de materiales susceptibles
30. de utilizarse como cargas de refuerzo, incluyen, -

~~321001~~

- 5 -

321101



- por ejemplo, vidrio, mica, amianto, caolin y talco. Las composiciones han de contener, como mínimo, 5% en peso de carga ya que si se utiliza en menor cantidad no se aprecia efecto de refuerzo sensible. Con
5. preferencia la composición contiene, por lo menos, el 15% en peso de carga. Se prefiere también que la composición contenga menos del 50% en peso de carga, con objeto de conseguir las propiedades físicas óptimas. Si la carga se halla presente en mas del
10. 50% en peso del material termoplástico, es difícil obtener una composición homogénea. La carga mineral, con preferencia, presenta la forma fibrosa o de plaquitas, por ejemplo fibras de vidrio o amianto, o escamas de mica o vidrio, para que así dichas partículas tengan por lo menos una dimensión considerablemente superior a otra. Por ejemplo, cuando están en forma fibrosa, la longitud de las partículas de carga es considerablemente superior a las dimensiones de la sección transversal del material fibroso.
15. Cuando presentan la forma de plaquitas, la longitud y la anchura de las partículas de carga son considerablemente superiores a su espesor.
- 20.

- En el caso de materiales de carga fibrosos, se prefiere que la relación longitud/diámetro
25. de la carga sea, por lo menos, de 10:1 y, con preferencia, de 20:1 como mínimo. Para cargas en forma de plaquitas, tal como escamas de mica o vidrio, se prefiere que por lo menos una de las dimensiones de la superficie de la plaquita sea, como mínimo, 10
30. veces y con preferencia 20 veces el espesor de dicha

321101 - 6 -



5. plaquita. Así, por lo menos una dimensión de las partículas de carga será por lo menos de 10 y con preferencia 20 veces por lo menos superior a otra dimensión. Corrientemente, el límite impuesto por las técnicas de preparación es que esta relación sea inferior a 500:1.

10. El tamaño absoluto del material de carga empleado, dependerá, en cierto grado, de la naturaleza de la carga. Por ejemplo, las fibras de vidrio se obtienen normalmente con un diámetro de la sección transversal del orden de  $10,16 \times 10^{-4}$  milímetros a  $127 \times 10^{-4}$  milímetros y a menudo de alrededor de  $76,2 \times 10^{-4}$  milímetros. Sin embargo, las fibras de amianto que se encuentran en la naturaleza, tienen diámetros de secciones transversales muy inferiores a las fibras de vidrio preparadas en la industria, por ejemplo, la crocidolita tiene un diámetro de sección transversal del orden de  $76,2 \times 10^{-6}$  milímetros /y el crisotilo tiene un diámetro de sección transversal del orden de  $10,16 \times 10^{-6}$  milímetros.

20. Las micas susceptibles de utilizarse convenientemente, tienen partículas de un diámetro medio del orden de  $50,8 \cdot 10^{-4}$  a 2,54 milímetros.

25. Las micas con diámetros mayores, son de uso posible, pero después del tratamiento, el diámetro medio probablemente será del orden indicado, dado que los procesos de mezcla y fabricación tenderán a dar lugar a la rotura de las partículas de mica de gran tamaño. La longitud de las partículas de

30.



carga no es importante ya que generalmente las técnicas de mezcla y los procesos de fabricación dan lugar a la rotura de las partículas mas largas de carga, pero no rompen las partículas pequeñas.

5. Los silanos apropiados para el revestimiento de la carga mineral, son los compatibles con las resinas epóxido, o sea, los silanos que contienen grupos reactivos, por ejemplo silanos vinílicos, silanos epóxidos o aminosilanos, tales como el vinil triclorosilano, el vinil triacetoxisilano, el vinil trietoxisilano, el etilaminotriclorosilano,  $\alpha$ -glicidoxipropiltrimetoxi silano y  $\gamma$ -aminopropiltriethoxi silano. Si, por ejemplo, se utiliza fibra de vidrio como carga, el silano puede aplicarse caliente o frio a la fibra limpia, desde una solución o dispersión acuosa o desde un disolvente orgánico, o en forma de vapor, y el revestimiento puede aplicarse en cualquier momento durante o después de la fabricación de la fibra.
- 10.
- 15.
20. sistemas completamente exentos de agua, la presencia del silano se cree que contribuye solo ligeramente al refuerzo, pero se ha observado que los sistemas que contienen silano tienen una duración superior en ambientes húmedos si se compara con la de sistemas análogos en los que no exista silano presente; el silano, por tanto, parece proteger al vidrio del acoplamiento plástico, contra el ataque por el agua.
- 25.

30. Las resinas epóxido adecuadas, incluyen los productos de condensación exentos de halógeno -

321101



- de una epihalogenhidrina o dihalogenhidrina y un alcohol polihídrico, con preferencia un fenol polihídrico. Este puede ser un producto de condensación de una cetona o aldehído con un fenol. Un ejemplo -
5. de fenol polihídrico que puede usarse en la fabricación de resinas epóxido a utilizar en este invento, es el difenilpropano. La epíclorhidrina y la diclorhidrina son los compuestos que contienen halógeno, preferidos que se emplean en la fabricación de resinas epóxido. Las resinas epóxido usadas en este invento son con preferencia del tipo bisfenol y de bajo peso molecular.
- 10.

- Los ejemplos de aminas endurecedoras incluyen guanidina, difenil guanidina, piperidina, -
15. trietanolamina, piperacina y hexametilentetramina. Otros endurecedores incluyen poliaminas alquilénicas representadas por la fórmula general,  $H_2N-(CR_2-CR_2-NH)_n-H$  en la que R representa hidrógeno o un grupo metilo, etilo o propilo, y  $n$  representa un número entero, -
20. con preferencia de 1 a 5 y preferentemente, 3,4 ó 5, y sus productos de condensación con óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Son ejemplos de estas poliaminas, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina y la pentaetilenhexamina.
- 25.

- El refuerzo óptimo entre las fibras de vidrio y el polímero orgánico se consigue si el vidrio se trata primero térmicamente en vacío para eliminar cualquier grasa o agua que pueda existir en la superficie del vidrio, y luego, o bien se trata -
- 30.



primeramente en vacío con el silano en disolvente orgánico y luego se reviste con el sistema epóxido, o puede hacerse pasar vapor de silano sobre el vidrio desgasificado, antes del revestimiento con el sistema epóxido.

5.

Se ha comprobado también que puede conseguirse un buen refuerzo, si se incluye en el revestimiento epóxido un polímero reactivo con la resina epóxido y compatible con el material polímero que se refuerza. Por ejemplo puede lograrse un buen refuerzo de las composiciones polímeras de cloruro de vinilo, si se incorpora al revestimiento cloruro de polivinilo o un terpolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico.

10.

15.

Las partículas de carga con o sin revestimiento de silano, pueden "aprestarse" o sea tratarse con la resina epóxido, por cualquier método adecuado. Por ejemplo, el material fibroso tal como fibras de vidrio, puede hacerse pasar en forma de "mechas" continuas a través de un baño de "apresto" de resina epóxido. El apresto se aplica normalmente en forma de una solución de la resina epóxido y del endurecedor en un disolvente adecuado, tal como metil-etil-cetona. En la solución, la resina epóxido y el endurecedor han de hallarse presente en cantidades aproximadamente estequiométricas. Las soluciones de apresto adecuadas, contienen alrededor de 2 a 10% en peso de la resina epóxido mas endurecedor, sobre la base del peso de la solución.

20.

25.

30.

Se ha observado que se obtienen buenos -

321101

- 10 -



- resultados si la cantidad de apresto usada corresponde a 0,01% - 5%, con preferencia de 0,1% - 2%, en peso de resina epóxido, sobre la base del peso de la carga. Se ha observado tambien que se consigue una nueva mejora en el efecto de refuerzo si al polímero orgánico durante su mezcla con la carga, se le añade, un 2 a 10% adicional, con preferencia de 4 a 6%, en peso de resina epóxido, sobre la base del peso del polímero orgánico.
- 5.
10. Se ha observado que si la carga se reviste con resina epóxido y el endurecedor se incorpora al material polímero termoplástico o al contrario, las mejoras en el refuerzo no se consiguen en el mismo grado que cuando la carga se reviste con la resina epóxido y a la vez el endurecedor. Por tanto, se prefiere que la carga se revista con la resina epóxido y además con el endurecedor, antes de incorporar la mencionada carga al material polímero termoplástico. La resina epóxido no ha de hallarse completamente curada antes de incorporar la carga revestida al material polímero termoplástico. Se ha observado que si la carga se reviste con la resina epóxido y con el endurecedor, ha de incorporarse al polímero dentro de las 24 horas después del revestimiento de la carga, si ésta, revestida, se mantiene a la temperatura ambiente. Como variante, la carga revestida puede almacenarse durante periodos mas prolongados, si la temperatura ambiente se reduce, por ejemplo almacenando la carga revestida en un refrigerador.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321101<sub>3</sub>



La carga y el polímero termoplástico junto con cualquier resina epóxido adicional, pueden prepararse y trabajarse por cualesquiera técnicas bien conocidas incluyendo la molturación, la extrusión y la mezcla de materiales pulverulentos.

5.

Las composiciones preparadas por el procedimiento de este invento, son especialmente útiles para la obtención de artículos en los que se precise una rigidez y una estabilidad dimensional superiores a las que se obtienen utilizando materiales sin carga. Los materiales cargados pueden utilizarse para substituir metales, por ejemplo en tableros de carrocerías de automóvil y en carcassas de maquinaria.

10.

15.

Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.

20.

Fibras de vidrio vendidas con el nombre de "Fibreglass" MSS 301, fibras de vidrio revestidas con un amino silano A 1100, se trataron con una solución de 2,5 partes de "Araldite" MY 740 (resina epóxido), 0,5 parte de 'Araldite' HY 951

25.

(amina endurecedora para la resina epóxido) en 100 partes de metil-etil-cetona (disolvente). El disolvente se dejó evaporar mientras las fibras tratadas se mantenían a 80°C durante 30 segundos. La cantidad de composición de revestimiento usada,

30.

era tal que el peso de las fibras aumentaba en un

321101



- 2% por el proceso de revestimiento. Dentro de las 24 horas del revestimiento, 30% en peso de homopolímero de cloruro de vinilo con respecto a las fibras revestidas, se mezclaron con un homopolímero de cloruro de vinilo de valor K (Fikentscher) 55, con 5 partes de sulfato tribásico de plomo (estabilizador), con 0,5 parte de ácido esteárico (lubricante) y con 2,5 partes de 'Araldite' MY 740 (resina epóxido). La mezcla se realizó en un molino a 130°C. y la composición resultante se comprimió en láminas a 180°C.
- 5.
- 10.

Las propiedades mecánicas de las planchas se midieron.

- For vía de comparación se prepararon - planchas utilizando (a) "Fibreglass" MSS 301 en fibras y (b) sin carga, y utilizando también fibras tratadas con una solución que contenía 3 partes de 'Araldite' (MY 740) y 0,6 parte de HY 951 sin añadir más resina epóxido.
- 15.

- El factor de refuerzo de las hojas resultantes figura en la Tabla 1 siguiente. (El factor de refuerzo es la relación del esfuerzo de tracción para una tensión especificada, de la plancha reforzada comparada con una plancha sin reforzar).
- 20.
- 25.
- Se midieron también los coeficientes de expansión lineal térmica de las planchas.

321101



23 DIO

TABLA 1

Carga	Resina epóxido en el polímero.	Factor de refuerzo			Coeficiente de dilatación térmica lineal $10^{-5} \cdot ^\circ C^{-1}$
		0,3% tensión	0,5% tensión	0,8% tensión	
Fibras de vidrio revestidas con epóxido /endurecedor	Si	2.10	2.12	2.06	3.10
Fibras de vidrio revestidas con epóxido /endurecedor	No	2.00	1.92	1.80	
Fibras de vidrio sin revestir	No	1.60	1.47	1.26	3.65
Ninguna		1.00	1.00	1.00	6.10

EJEMPLO 2.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando la misma composición, excepto que las fibras de vidrio se substituyeron por el mismo peso de mica moscovita molida en seco, de un diámetro medio de partículas de  $50,8 \cdot 10^{-2}$  milímetros - vendida con el nombre de 'Micafine' RW. Al mezclar, las partículas de mica se rompieron dando una composición mezclada en la que el diámetro medio de las partículas de la mica era de  $25,4 \cdot 10^{-2}$  milímetros.

321101<sup>23</sup>



TABLA 2

Carga	Factor de refuerzo		Coeficiente de dilatación térmica lineal $10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
	0,3% Tensión	0,5% Tensión	
Mica revestida con epóxido/en durecedor.	3.00	2.80	2.46
Mica sin revestir.	2.50	(muestra rota al 0,5% de tensión)	2.79
Ninguna	1.00	1.00	5.10

EJEMPLO 3.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando la misma composición, excepto que el 30% en peso de fibras de vidrio, se substituyó por 5. 25% en peso de fibras de amianto azul (Crocidolita).

Los resultados figuran en la Tabla.

TABLA 3

32110123



Carga	Factor de refuerzo			Coeficiente de dilatación térmica - lineal $10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
	0,3% Tensión	0,5% Tensión	1,0% Tensión	
Amianto revestido con epóxido/endurecedor.	1,70	1,60	1,45	3,10
Amianto sin revestir	1,65	1,45	1,20	3,40
Ninguna	1,00	1,00	1,00	6,10

EJEMPLO 4.

Se revistió, como en el Ejemplo 1, "Fibreglass" MSS 301, y se mezcló, por extrusión, a 170°C con un copolímero de oximetileno en el que alrededor de 98 de cada 100 unidades de la cadena polímera, eran unidades oximetileno. La cantidad de fibras de vidrio revestidas usada, era de 20 partes por cada 100 partes de copolímero. El material se moldeó a continuación por compresión en placas, a 170°C. El proceso se repitió para (a) fibras de vidrio sin revestir y (b) sin fibras de vidrio.

Los resultados figuran en la Tabla 4,

TABLA 4

321101



Carga	Factor de refuerzo				Coeficiente de dilatación térmica lineal $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	0,3% Tensión	0,5% Tensión	1,0% Tensión	1,5% Tensión	
Fibras de vidrio revestidas con epóxido /endurecedor.	1,67	1,60	1,46	1,33	6,80
Fibras de vidrio sin revestir	1,37	1,35	1,17	1,04	7,20
Ninguna	1,00	1,00	1,00	1,00	13,00

Este invento se aclara además por los Ejemplos 5 a 10 en los que para determinar la efectividad de las cargas de este invento, se miden las propiedades, esfuerzos y deformaciones de composiciones reforzadas de polímero de cloruro de vinilo. El factor de refuerzo (R.F.) se calcula para distintas deformaciones, hasta una deformación de alrededor del 1%.

El R.F. disminuye gradualmente al aumentar la deformación. Se cree que ésta se debe a que la adherencia entre carga y polímero desciende gradualmente al aumentar la deformación.

321101

El valor del R.F. a deformaciones reducidas (iguales o inferiores a 0,3%) se cree que depende de la orientación de las fibras, y para los fines de estos experimentos, se ha intentado preparar



5. rar productos en forma de planchas con fibras orientadas al azar en el plano de las planchas. Para un sistema dado de revestimiento de vidrio, la capacidad de reproducir exactamente los valores de R.F. a una deformación  $< 0,3\%$ , en muestras "al azar" es difícil de obtener, a causa de las pequeñas zonas residuales de orientación preferencial de las fibras en el producto. Se ha comprobado que para la mayor parte de las muestras de crepés, el valor especial R.F. para cada uno de los casos es virtualmente constante hasta una deformación de 0,3%. Además de esto, se comprueba que la relación de los valores R.F. a la deformación de 0,8% y 0,3% es virtualmente constante cualquiera que sea el valor de R.F. a la deformación de 0,3%. Esta relación es por tanto independiente de la orientación preferencial de las fibras, a condición de que el grado de orientación sea pequeño como se cree que es el caso en todos los ejemplos de este invento y por tanto proporcione una medida del grado en que las cargas refuerzan el material termoplástico. Se eligió la deformación de 0,8% como punto conveniente de comparación para los ensayos, ya que es una deformación muy por debajo de los puntos de agrietamiento o rotura de todas las muestras ensayadas.

30.

321101



Se supone que la relación  $\frac{\text{R.F. } 0,8\% \text{ deformación}}{\text{R.F. } 0,3\% \text{ deformación}}$

es una medida de la efectividad del refuerzo de la composición polímera. Cuanto mas elevada sea la relación tanto mayor es el refuerzo del polímero por el vidrio.

5.

En los Ejemplos 5 a 8 y 10, se mezclaron 30 partes de fibras de vidrio (diámetro 10  $\mu$ ), con 70 partes de un homopolímero de cloruro de vinilo de un valor Fikentscher K = 55 en un molino de dos rodillos, a 150-160°C, y el crepé resultante se comprimió para

10.

obtener planchas para los ensayos de esfuerzos y deformaciones. El valor K de Fikentscher, se deriva de la fórmula  $\log_{10} \eta_r = \left( \frac{75 k^2}{1 + 1,5 kc} \right) + k.c$

15.

en la que  $\eta_r$  es la viscosidad relativa de una solución de 0,5 g del polímero en 100 cc de dicloruro de etileno medida en un viscosímetro Ostwald a 20°C;  $c$  es la concentración de la solución de polímero en gramos/100 cc y  $k$  es la constante característica

20.

del polímero valor K de Fikentscher = 1000 K. Los Ejemplos se facilitan utilizando distintos tipos de vidrios comerciales revestidos de varios modos.

#### Ejemplo 5.

25.

Los materiales de refuerzo fueron fibras de vidrio E, (fibras de un vidrio de boro-silicato, de bajo contenido de álcalis) obtenido directamente de los fabricantes, revestidas con una capa normal (como se indica en la Tabla 5); no se aplicó ulterior revestimiento a las fibras de vidrio.

#### Ejemplo 6.

30.

Se utilizaron nuevamente fibras de vidrio

con revestimientos análogos a los utilizados en el Ejemplo 5, pero que se revistieron con una solución de 10 partes de una resina epóxido ("Araldite" MY 740), y una parte de trietileno tetramina en 200 partes de metil-etil-cetona y 200 partes de tolueno.

EJEMPLO 7.

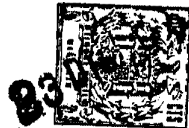
Se usaron también fibras de vidrio con revestimientos análogos, pero la composición del revestimiento contenía 10 partes de "Araldite" MY 740, 1 parte de trietileno tetramina y 10 partes de un terpolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico en 200 partes de metil-etil-cetona y 200 partes de tolueno.

EJEMPLO 8.

Nuevamente se emplearon fibras de vidrio con revestimientos similares, pero la composición de revestimiento era una solución de 10 partes de "Araldite" MY 740, 1 parte de trietileno tetramina y 10 partes de un homopolímero de cloruro de vinilo de valor Fikentscher K = 55, en 400 partes de tetrahydrofurano.

En la Tabla 5 las cifras dan el valor de

25.  $\frac{\text{R.F. } 0,8\% \text{ deformación,}}{\text{R.F. } 0,3\% \text{ deformación}}$  ,





Carga	Ejemplo número			
	5	6	7	8
<u>Sin revestimiento de silano.</u>				
Fibras de vidrio sin tratar	0,77	0,84		0,85
Fibras de vidrio - desengrasadas con <u>al</u> cohol isopropílico				0,92
Fibras de vidrio re-vestidas con <u>Capa de silano</u>				
Amino silano	0,84	0,91	0,97	0,94
Vinil triclorosilano	0,70	0,92		0,96
Acetato de polivinilo + vinil silano	0,85	0,95		
A.1100 + un poliester	0,83	0,97	0,95	0,98

A.1100 es  $\gamma$ -amino propiltriétoxisilano.

Comparando los Ejemplos 6 a 8 con el Ejemplo 5, se observa que las composiciones reforzadas con fibras - que se han revestido con los revestimientos de este invento, tienen relaciones R.F. mas elevadas que las composiciones re-  
5. forzadas con fibras de vidrio sin revestir. Así pues, se observa que los revestimientos de este invento fomentan el

refuerzo de las composiciones de polímero por fibras de vidrio.

EJEMPLO 9.

En este Ejemplo, el material de refuerzo es mica de (Micafine Ltd.). La mica se revistió con un silano y luego con una solución de 10 partes de una resina epóxido ("Araldite" MY 740) y 1 parte de trietilentetramina en 200 partes de metil-etil-cetona y 200 partes de tolueno,

TABLA 6

Material de refuerzo	Revestimiento de silano	Revestimiento epóxido	R.F. 0,8/ R.F. 0,3
Mica S.200	No	No	0,80
Mica S.200	Y.4087	"Araldite" MY 740	0,85
Mica S.200	A.1100	"Araldite" MY 740	0,86
Mica S.200 desgasi- ficado.	A.1100	"Araldite" MY 740	0,88

Y.4087 es un  $\alpha$ -glicidoxi-propiltrimetoxisilano.

Los revestimientos de silano se aplicaron en forma de solución diluida en un disolvente orgánico. La mica se desengrasó por caldeo en vacío a 450°C. Luego se enfrió y se trató en vacío con una solución diluida de A.1100 en un disolvente orgánico. En la tabla 6 se observa que los revestimientos de este invento fomentan también el refuerzo de la composición polímera por láminas de mica.





321101

EJEMPLO 10.

Láminas de crepé comprimido de fibra de vidrio cargadas con homopolímero de cloruro de vinilo se sumergieron en agua destilada a 40°C durante 3 semanas y luego se sometieron a ensayos de esfuerzos-deformaciones. En la Tabla 7 se comparan los valores R.F.<sub>0,8</sub>/R.F.<sub>0,3</sub> para muestras que se conservaron secas durante 3 semanas, con los valores de muestras que se sumergieron en agua. Los valores se indican para muestras cargadas con fibras de vidrio revestidas con silano, y para fibras sin revestimiento de silano.

TABLA 7

Revestimiento epóxido	Revestimiento silano.	R.F. <sub>0,8</sub> /R.F. <sub>0,3</sub>	
		Muestra seca	Muestra - mojada.
No	No	0,77	0,76
"Araldite" MY 740	No	0,84	0,75
"Araldite" MY 740 + un homopolímero de cloruro de vinilo.	No	0,92	0,77
No	A.1100	0,87	0,76
"Araldite" MY 740	A.1100	0,97	0,91
"Araldite" MY 740 + un homopolímero de cloruro de vinilo	A.1100	0,98	0,96
"Araldite" MY 740 + un tercopolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico.	A.1100	0,97	0,97

- Se observa que sin el silano existe un descenso considerable del valor R.F.  $\frac{0,8}{0,3}$  si la muestra se ha empapado en agua; mientras que este descenso es menos acusado si se halla presente en la carga un revestimiento de silano; así pues, el revestimiento de silano parece proteger la trabazón entre el material a reforzar y el material plástico, contra el ataque por la humedad.
- 5.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fechas 23 de Diciembre de 1.964 y 28 de Junio de 1.965 bajo los números 52275/64 y 27277/65 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años, en España "Procedimiento de obtención de una composición termoplástica reforzada", caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª.- "Procedimiento de obtención de una composición termoplástica reforzada", que comprende el incorporar una carga mineral a un material polímero termoplástico, caracterizado porque la carga -
- 30.





321101

mineral está revestida con una resina de epóxido, - amina-curable, o con una amina endurecedora para la resina epóxido, o con ambas, una resina epóxido, - aminocurable, y una amina endurecedora para la mis-

5. ma, antes de incorporar la carga revestida al material termoplástico; cuando la carga se reviste con una resina epóxido amino-curable, se añade una amina endurecedora para la misma al material polímero termoplástico; cuando la carga se reviste con una

10. amina endurecedora, se añade una resina epóxido, amina-curable, al material polímero termoplástico, y cuando la carga se reviste con ambas, la resina epóxido amina-curable y la amina endurecedora para la misma, la carga revestida se incorpora al mate-

15. rial polímero termoplástico, antes de que la resina epóxido se haya curado por completo.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la carga mineral se trata con un silano que contenga uno o mas grupos reactivos, antes de tratarse con el sistema de amina endurecedora de la resina epóxido.

20.

3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el material polímero termoplástico es cloruro de polivinilo.

25.

4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el material polímero termoplástico es un copolímero de cloruro de vinilo con otro u otros monómeros copolimerizables.

30.

5ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el material polímero -

321101



termoplástico es una poliamida.

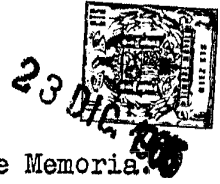
- 6ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el material polímero - termoplástico es un polímero de oximetileno.
5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga mineral está constituida por fibra de vidrio.
- 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la carga mineral es fibra de amianto.
10. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la carga mineral son escamas de mica.
- 10ª.- Procedimiento según cualquiera de -
15. las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición resultante contiene de 15% a 50% en peso de la carga.
- 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina epóxido contiene un producto de condensación, exento de halógenos, de una epihalogenhidrina o dihalogenhidrina, y un fenol polihídrico.
20. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de - las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina epóxido y la amina endurecedora para la misma, se aplican a la carga mineral desde un disolvente común.
25. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 12ª, caracterizado porque el silano contiene triclorosilano de vinilo.
- 30.

321101



- 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 12ª, caracterizado porque el silano contiene un silano epóxido.
5. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 12ª, caracterizado porque el silano contiene un aminosilano.
10. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 15ª, caracterizado porque el silano se aplica a la carga desde una solución o dispersión acuosa.
15. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 15ª, caracterizado porque el silano se aplica a la carga desde un disolvente orgánico.
20. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga mineral se trata térmicamente en vacío antes de revestirse.
20. 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el revestimiento de la carga comprende de 0,01% a 5% en peso de la carga "sin calibrar".
25. 20ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al material termoplástico, antes o durante la mezcla, se le añade un 2% a 10% en peso, adicional, de resina epóxido, sobre la base del peso del material termoplástico.
30. 21ª.- "Procedimiento de obtención de una composición termoplástica reforzada"; tal y como queda

321101 - 27 -



substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de ventisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 DIC. 1945

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ GIL Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Fernández Ruiz