

33 1 35



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 14 de Septiembre de 1966, con el nº 331.185

en

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:

” UN METODO DE PRODUCIR FIBRAS DE VIDRIO ”

La presente invención se refiere a materiales de recubrimiento para proteger fibras de vidrio desde su operación de formación hasta su operación de tejedura, y a las fibras de vidrio recubiertas con ellos.

5 Las fibras para materiales textiles se fabrican haciendo disminuir de diámetro simultaneamente varios cientos de pequeñas corrientes de vidrio fundido, para producir mono-



filamentos, cada uno de los cuales tiene un diámetro de me-
nos de 0,0125 cm. Estos monofilamentos se recubren en el mo-
mento de su formación con un material de recubrimiento pro-
tector, que usualmente comprende un agente aglomerante y lu-
bricante, haciendo deslizar las fibras sobre una almohadilla
5 saturada con el material de recubrimiento. Los monofilamentos
se reúnen después para formar una hebra haciéndolos pasar a
través de una cabeza colectora, y la hebra se enrolla sobre
una devanadera o tambor giratorio que tira de los monofila-
mentos a través del aparato antes mencionado. Aunque el vidrio
10 tiene una resistencia a la tracción de más de 28.000 kilogra-
mos por centímetro cuadrado, las hebras o filamentos de la
técnica anterior nunca han sido tan resistentes a causa de
la rotura de los monofilamentos durante su formación. El vi-
15 drio se rompe fácilmente cuando se raya, y los monofilamentos
son extremadamente sensibles a la abrasión, a causa de su
alta relación de superficie a volumen. La abrasión de los
monofilamentos puede tener lugar tanto cuando se arrastran
sobre superficies-guía estacionarias como cuando se frotran
20 entre sí. Como las fibras de vidrio están sometidas a nume-
rosas operaciones de curvado durante su fabricación, y como
el vidrio se rompe fácilmente cuando se raya su superficie,
cualquier abrasión de los monofilamentos puede dar como re-
sultado la fractura de estos monofilamentos, y los extremos
25 situados junto a la fractura sobresalen hacia fuera en la
hebra, para producir lo que se conoce como pelusa o borri-
lla.

Las hebras de fibras de vidrio producidas como se ha
descrito anteriormente son sometidas a numerosos tipos de
3p operaciones de torsión, curvado y desgaste por roce antes



de que las hebras sean transformadas por hilado en un producto textil útil. Las condiciones que se dan en esta multiplicidad de operaciones de rozamiento y curvado son tan variadas que es difícil, si no imposible, producir un único lubricante de recubrimiento que proteja por completo las fibras contra la rotura durante su torsión y tejedura. Los recubrimientos formadores han de aplicarse a los filamentos a partir de una disolución, con el fin de que recubran por completo a los filamentos. Esta disolución es preferiblemente una disolución acuosa, para evitar explosiones y otros peligros. Algunos recubrimientos formadores protegen las fibras adecuadamente antes de que el agua se separe del recubrimiento, pero lo hacen pobremente en las últimas etapas del procedimiento de fabricación, en las que el recubrimiento ha sido sustancialmente secado por completo.

Usualmente, las bobinas formadoras que se producen como se ha descrito anteriormente, se dejan permanecer en condiciones ambientales durante un periodo de tiempo suficiente para que aproximadamente la mitad del agua emigre a la superficie de la bobina de tal modo que el agua restante es sólo aproximadamente el 6% del peso total de la bobina. A medida que el agua se traslada a la superficie de la bobina, algunos tipos de materiales de recubrimiento emigran con ella, produciendo un fenómeno conocido como "migración", en el que las fibras de la parte exterior de la bobina tienen un contenido en sólidos superior al que tiene la fibra del centro de la bobina. Un buen recubrimiento formador no ha de "migrar" excesivamente.

Una vez que la humedad en la bobina formadora se ha reducido a aproximadamente el 6%, las fibras de vidrio se



desenrollan en condiciones ambientales y se retuercen en una nueva bobina. Esta operación se denomina «torsión». Los filamentos que se rompen durante el desenrollado de la bobina formadora, se desprenden usualmente de la hebra formando lo que se conoce como una «espiral», que después se acumula hasta que la hebra se rompe. Las fibras de vidrio que tienen más de 1% de agua cuando pasan desde la bobina formadora, a través de la operación de torsión o torcido, hasta formar la bobina de torcido, pierden humedad hacia el aire circundante. Las fibras situadas sobre la bobina de torcido no contienen más de 1% de agua. Si queda más de aproximadamente 1% de agua, puede tener lugar la contracción del tubo sobre el que están enrolladas éstas, y esta contracción altera el sesgo de las fibras de modo que une las espiras o vueltas y causa la rotura de las hebras al separarlas de la bobina de torcido. El exceso de humedad en las hebras trenzadas causa también la aparición de pelusa o rizamientos en las operaciones subsiguientes. Si la integridad del formador de película no es adecuada, el formador de película se reducirá a polvo durante la operación de trenzado.

La hebra torcida procedente de las bobinas de torcido constituye el material básico a partir del cual se fabrican los materiales textiles de vidrio. Puede reunirse una pluralidad de las hebras torcidas para producir un hilo. Varios hilos pueden enrollarse simultáneamente sobre un cilindro o rodillo en posiciones separadas a intervalos regulares para producir un haz, y los haces pueden llevarse después a un telar para su empleo como urdimbre en una operación de hilado. El hilo para el relleno se enrolla en



pequeñas bobinas llamadas canillas, y estas se cargan, a través de maquinaria automática, a la lanzadera, que se desliza hacia delante y hacia atrás a través del telar. Se observará que en todas estas operaciones, las hebras
5 son hechas pasar por superficies guía estacionarias, momento en que son sometidas a flexiones hacia adelante y hacia atrás, y que después, cuando están siendo tejidas, son plegadas en una dirección y en otra hasta que se forma la trama. Un lubricante de recubrimiento que sea demasiado frágil puede cuartearse cuando está seco, exponiendo
10 las fibras, bien unas a otras o a las superficies-guías después de lo cual es seguro que tenga lugar la rotura. Si el coeficiente de fricción del material de recubrimiento es demasiado alto con respecto a las superficies-guía, el
15 recubrimiento será arrancado de las fibras. Si el recubrimiento es indebidamente basto o áspero, será retenido por las superficies-guía y arrancado de las fibras. Además, los materiales de recubrimiento no han de separarse de las fibras por roce quedando sobre las superficies-guía de forma que se peguen a las superficies de la maquinaria de fabricación del material textil, ni han de ser demasiado pulverulentos los recubrimientos.
20

La transformación de las fibras de vidrio en materiales textiles es una industria fundamental, y se ha llevado
25 a cabo una gran cantidad de investigaciones con agentes lubricantes de recubrimiento para fibras de vidrio, en un esfuerzo para desarrollar un material que fuese adecuado en todas las operaciones implicadas en el proceso desde la formación hasta la tejedura. Se han probado todos los tipos de
30 lubricantes conocidos, en diversas combinaciones. En la Pa-



tente norteamericana 2.272.588 se describe el recubrimien-
to de fibras de vidrio en el momento de su formación con
un material céreo fundido, que solidifica inmediatamente
sobre las fibras al ser enfriado. En la Patente norteamer-
5 ricana 2.323.684 se expone la aplicación de ceras a fibras
de vidrio, bien en estado fundido, bien en forma de una
emulsión acuosa. En la Patente norteamericana 2.723.215
se dan a conocer fibras de vidrio recubiertas con cera
mineral, un compuesto de órgano-silano y polietileno. To-
10 dos los anteriores materiales de recubrimiento para fibras
de vidrio, que llevan cera incluida, incluyendo los mate-
riales de las patentes enumeradas antes, son deficientes
porque el recubrimiento se separa de las fibras por escu-
rrimiento, depositándose sobre las superficies-guia, par-
15 ticularmente durante las últimas etapas de la fabricación,
adhiriéndose así a la maquinaria y exponiendo las fibras
a la abrasión, y produciendo de este modo en el producto
acabado una proporción demasiado alta de pelusa o rizado.

Un objeto de la invención es proporcionar un mate-
20 rial de recubrimiento nuevo y perfeccionado para fibras
de vidrio, que protege más adecuadamente las fibras, durante
las operaciones de formación que siguen al trenzado, que
los materiales de la técnica anterior.

Otro objeto de la invención es la creación de un
25 material de recubrimiento nuevo y mejorado del tipo ante-
riormente descrito, que comprende una mezcla de agua y par-
ticulas de cera en forma finamente dividida que es estable
en el aparato de aplicación.

Otro objeto más de la invención es proporcionar
30 un material de recubrimiento nuevo y perfeccionado, del



tipo descrito anteriormente, que retiene una cantidad deseada de agua en la bobina formadora, y que pierde una cantidad deseada de este agua mientras las fibras de vidrio se transfieren desde la bobina formadora a la bobina de torcido.

Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes, para los expertos en la técnica con la que se relaciona, a partir de la siguiente descripción de varias realizaciones preferidas que se describen en la misma, y que se explican con el propósito de ilustrar los principios de la invención.

Se ha descubierto que un material de recubrimiento que comprende partículas de cera inferiores a un tamaño previamente determinado y separadas a intervalos regulares por un material formador de película, puede producir, cuando se aplica a fibras de vidrio, un grado inferior de formación de borrilla o pelusa, así como inferiores tensiones (un 50 % menos) que los materiales anteriores, en las últimas operaciones de la fabricación de los materiales textiles de vidrio. Además, las tensiones son más uniformes - varían entre 5 y 6 gramos- en comparación con un intervalo de 40 gramos en los materiales de la técnica anterior que no contienen las pequeñas partículas de cera. Además, los materiales textiles tejidos a partir de los materiales de la presente invención tienen menor proporción de filamentos rotos, y ausencia de polvo en los telares. Se ha comprobado además que tal distribución de partículas de cera y formador de película puede disponerse a partir de una disolución acuosa en la que las partículas de cera se funden y se mantienen separadas por medio de un estabi-



lizante, que puede ser un agente tensioactivo que tiene un adecuado equilibrio hidrófilo-lipófilo, denominado en la Memoria HLB; o un polisacárido que tiene cadenas laterales lipófilas. Para que sea efectivo, el agente tensio-
5 activo ha de tener una parte de la molecula soluble en las particulas de cera, y otra parte que es hidrofila y que se extiende hacia fuera de las particulas de cera. Las colas hidrofilas de las moléculas que sobresalen de la superficie de las particulas de cera evitan que las particulas de
10 cera se aglomeren durante el tiempo en que las particulas están presentes en una disolución acuosa. De modo similar, las cadenas laterales lipófilas del polisacárido son atraídas hacia las particulas de cera cuando están en un estado móvil o lábil, y el polisacárido forma una película protectora alrededor de las particulas de cera.
15

Quando se emplea un agente tensioactivo, una cantidad apropiada de formador de película dispersada por toda la disolución acuosa, causa una disposición física de la cera y el formador de película en la que el formador de
20 película se mantiene en posición alrededor de cada particula de cera. El formador de película puede ser de cualquier tipo que sea adecuado para la aplicación implicada, tal como almidón, polialcohol vinilico, gelatina, alginato, resina, etc. Parece ser que la parte hidrofila de un agente
25 tensioactivo que tiene un HLB adecuado ayuda a mantener moléculas formadoras de película hidrolizadas en posición alrededor de las particulas de cera fundidas, para producir una disposición física unica cuando el material se seca in situ sobre las fibras de vidrio. A este respecto, un
30 lubricante cationico ayuda a estabilizar la emulsión, y



tambien ayuda a formar la pelicula, ya que el lubricante cationico tiene una parte que es atraida hacia la superficie del vidrio. Parece ser que el lubricante cationico hace que las particulas de cera se depositen junto a la superficie del vidrio con mayor cantidad del formador de pelicula sobre la parte superior de las particulas de cera, de tal modo que tiene lugar menos escurrimiento de la cera cuando las fibras recubiertas se hacen pasar por superficies estacionarias, tales como "ojales guafihilos", etc. Teniendo el formador de pelicula recubriendo las particulas de cera, el formador de pelicula estaré situado entre las superficies guia y la cera, para evitar la adhesión de la cera a las superficies-guía, permitiendo al mismo tiempo que la cera añada al recubrimiento sus propiedades de cizallamiento.

En líneas generales, los recubrimientos de la invención son dispersiones de particulas de cera separadas por formadores de pelicula, y tienen los sólidos siguientes, en tanto por ciento en peso:

Particulas de cera (tamaño de emulsión)	10-80 %
Estabilizante y formador de película	20-90 %
Lubricante cationico	0-30 %

siendo el estabilizante más de aproximadamente el 1 % de la cera. En un vehículo acuoso, los sólidos anteriores comprenden usualmente desde aproximadamente 2 % hasta aproximadamente 8 % en peso para facilitar la aplicación a las fibras, pero pueden aplicarse en una proporción de sólidos mucho más alta, en forma de un gel. Lo anterior se ilustra por medio del ejemplo siguiente.



EJEMPLO 1

Una composición preferida comprende lo siguiente:

	<u>INGREDIENTES</u>	<u>TANTO POR CIENTO EN PESO</u>
5	Almidón de patata hidroxietilado	2,97
	Almidón de maíz acetilado, producido por el procedimiento de acetilación de la Patente norteamericana 2.461.139.	0,99
10	Lubricante catiónico (producto de reacción de la tetraetileno pentamina y el ácido esteárico en una relación molar de 1 a 1,8)	0,18
	Cera de parafina (punto de fusión, 52,2° C)	1,70
	Monoestearato de sorbitan y polioxietileno (HLB igual a 15,9)	0,13
15	Monoestearato de sorbitan (HLB igual a 5,9)	0,12
	Polialcohol vinílico	0,10
	Inhibidor bacteriano de órgano-estaño	10 p.p.m.

El material se prepara añadiendo un total de 3,96 partes que comprende ambos almidones y 0,10 partes de polialcohol vinílico, a sesenta partes de agua fría, en un depósito de mezcla. La mezcla se agita continuamente y se calienta hasta una temperatura de 93,5° C, y se mantiene a esa temperatura durante treinta minutos. Después se añaden veinte partes de agua fría, y la temperatura se reduce a 68,4° C. En un recipiente separado, se calientan 1,7 partes de cera hasta 65,6° a 68,4° C, y se añaden a la cera fundida 0,25 partes de los agentes tensioactivos y 0,18 partes del lubricante catiónico, y se mezclan a fondo con ella. Tres partes de agua, a una temperatura de entre 25 30 65,6° y 76,5° C, se mezclan lentamente con la cera fundida



y el agente tensioactivo, hasta que la emulsión se invierte y se diluye o aclara. Después se añaden aproximadamente otras seis partes de agua a 65,5° a 76,5° C. La emulsión se homogeniza después en un homogenizador de chorro a una presión de 140 kilogramos por centímetro cuadrado, y se añade a la masa principal de los materiales anteriormente descritos. El material de órgano-estaño, mezclado con una cuarta parte de agua templada, se añade a la mezcla, y se añade más agua para ajustarse al contenido en sólidos deseado. El material se mantiene a una temperatura de entre 54,5° y 60° C, y se aplica a las fibras de vidrio al formarse, empleando un soporte elástico o almohadilla aplicadora convencional por la que se hacen pasar los monofilamentos.

Las hebras recubiertas como se ha descrito anteriormente, y que tienen un contenido en sólidos de recubrimiento de aproximadamente 1,2 % del peso total de las hebras, tienen un índice de migración de 1,29, un índice de formación de pelusa o borrilla de 1,26, tienen un 4 % de roturas por torsión, una tensión de encanillado de 26 y 34 gramos, sin formación alguna de pelusa o polvo por encanillado presentan una rotura de 4,6 filamentos en la operación de encanillado, y una tensión de plegado o enrollado de 16 a 28 gramos, sin que se forme depósito alguno sobre la fileta o bobina.

En contraposición, el material de fabricación empleado anteriormente que no contenía cera, pero en el que se empleaba un almidón de un contenido de amilosa del 50 %, estando algo del material de almidón en un estado parcialmente cocido o curado, dió un recubrimiento de 1,50 % en



peso de la hebra recubierta. Este material tenia: un índice de migración de 1,37, un índice de formación de borri-
lla por torsión de 1,35, con un 8 % de roturas por torsión
una tensión de encanillado de 48 a 70 gramos, muy ligera
5 formación de pelusa por encanillado, observandose una li-
gera formación de polvo durante el encanillado, y cinco
filamentos rotos durante el encanillado. Este mismo mate-
rial dió una tensión de plegado de 40 a 60 gramos, con muy
ligera formación de borri-lla, y un deposito entre moderado
10 y abundante de polvo sobre la fileta.

Aunque los almidones empleados en el ejemplo pre-
ferido anterior se seleccionaron a causa de su eliminación
por combustión sustancialmente completa durante el "coroni-
zado", el efecto sinérgico que se consigue por combinación
15 con la cera puede tenerse con cualquier tipo de almidón
o de formador de película adecuado. Como se ha indicado
anteriormente, parece ser que el lubricante catiónico ac-
tua conjuntamente con la cera para dar una disposición fí-
sica preferida sobre las fibras de vidrio. El lubricante
20 catiónico mantiene a la cera junto a la superficie del
vidrio, de tal modo que el almidón rodea y cubre de un
modo más completo a las pequeñas partículas de cera. Pue-
de emplearse cualquier tipo de lubricante catiónico, como
por ejemplo cualquiera de los mencionados en la literatu-
25 ra de patentes. La relación molar particular de 1,8 par-
tes del ácido estearico a una parte de la tetraetileno
pentamina, de resultados particularmente buenos, y es
un material preferido.

Los dos emulsionantes usados anteriormente en pro-
30 porciones aproximadamente iguales dan un HLB de aproxima-



damente 10, del que se comprueba que es el preferido HLB para una cera de parafina. Pueden emplearse otros tipos de ceras, como por ejemplo cera de abejas, cera carnauba, ozoquerita, ceras minerales, cera del Japón, ceras vegeta-
5 les, cera microcristalina, y similares, así como sus mezclas. El HLB óptimo puede variar ligeramente con la cera individual empleada, pero generalmente está comprendido entre 8 y 16. Las ceras empleadas han de ser preferiblemente de un tipo de bajo punto de fusión, de modo que las
10 ceras puedan aplicarse en estado fundido sin que sea excesiva la temperatura de la emulsión acuosa. Preferiblemente, la cera ha de tener un punto de fusión inferior a 71° C, usualmente inferior a 60° C, y en el caso más preferible inferior a aproximadamente 54,5° C.

15 El polialcohol vinílico es un formador de película adicional que ayuda a dar una consistencia uniforme y regular al agua que rodea a las moléculas de cera y de almidón. No es necesario un segundo formador de película, pero otros que pueden emplearse son la gelatina, la cola animal, los
20 acetatos solubles en agua, la hidroxietil celulosa, etc., y ayudan a mejorar la eficiencia de la operación de torcido. No obstante, el polialcohol vinílico es un material preferido, porque se elimina completamente por combustión durante el coronizado después de que las fibras han sido tejidas.

25 El almidón es un formador de película preferido para las fibras de vidrio por sus propiedades cuando está seco. En términos generales, la cera emulsionada en agua y los materiales de recubrimiento formadores de película han de comprender desde aproximadamente 1 % hasta aproxima-
30 damente 7 % en peso de sólidos, comprendiendo el formador



de película desde aproximadamente 15 % a aproximadamente 85 % en peso de los sólidos. La cera ha de comprender desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 80 % en peso de sólidos. El agente tensioactivo ha de comprender más de 5 aproximadamente 0,01 partes por parte de cera, usualmente entre 0,1 y 0,2, y tiene preferiblemente un HLB de entre aproximadamente 3 y 16. El lubricante catiónico no es necesario, y su proporción puede variar desde 0 hasta aproximadamente 0,80 partes por parte de cera, y es preferible- 10 mente de entre 0,010 y 0,50 partes por parte de cera. No es necesario un segundo formador de película, y es efectiva una proporción de entre 0 y 0,25 partes por parte de formador de película para variar sus propiedades,

No es necesario emplear un único agente tensioactivo 15 para dar el HLB adecuado. Pueden combinarse, empleando las proporciones adecuadas, dos agentes tensioactivos cualesquiera que tengan HLB conocidos, y si no es conocido el HLB de un agente tensioactivo particular, puede calcularse por medio de una de las dos fórmulas siguientes:

$$20 \quad \text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A}\right) \quad \text{HLB} = \frac{E + P}{5}$$

en las que: S es el índice de saponificación de éster; A es el índice de acidez del ácido separado por saponificación; E es el tanto por ciento en peso de contenido en etoxi; y 25 P es el tanto por ciento en peso de contenido en poliol. Para ver una explicación más completa del HLB y de su empleo en la química de los agentes tensioactivos, puede leerse el artículo de W. G. Griffin, titulado: "Calculation of HLB Nonionic Surfactant", publicado en el número de Diciembre 30 de 1.954 del Journal of Society of Cosmetic Chemistry.



Como se ha indicado anteriormente, la composición de recubrimiento se mantiene a una temperatura superior al punto de fusión de la cera antes de su aplicación a las fibras, de tal modo que las partículas de cera se mantienen en un tamaño pequeño estable. La composición de recubrimiento se enfría después de su aplicación a las fibras, tiempo durante el cual alcanza la distribución adecuada sobre las fibras, y durante el cual no tiene lugar aglomeración apreciable alguna. Por lo tanto, el tamaño de partícula de la cera sobre las fibras sería sustancialmente el mismo que el producido en la emulsión. Las emulsiones de cera tienen generalmente un tamaño de partículas de entre 0,1 micras y 10 micras, y en el estado homogenizado preferido tienen un tamaño de partículas de entre 3 y 5 micras. Como el efecto sinérgico de las dispersiones de cera en recubrimientos protectores para fibras, y en particular fibras de vidrio, es un efecto físico, el efecto sinérgico se observará a concentraciones muy bajas.

EJEMPLO 2

20

Un material protector de recubrimiento para su empleo sobre fibras de vidrio en el momento de formarse, y que tiene una baja concentración de cera, comprende lo siguiente:



	<u>Ingredientes</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	Almidón de patata hidroxietilado	2'437
	Almidón de maíz acetilado, producido por el procedimiento de acetilación de la Patente norteamericana 2.461.139	0'809
5	Polialcohol vinílico	0'082
	Aceite de coco hidrógenado	1'042
	Emulsionante (Monocoleato de sorbitan y polioxietileno)	0'104
	Emulsionante (Monoestearato de sorbitan y polioxietileno)	0'002
10	Emulsionante (Monoestearato de sorbitan)	0'020
	Lubricante catiónico del Ejemplo 1	0'147
	Cera de parafina (punto de fusión 52,20)	0'348
	Resto	Agua

15 Este material puede prepararse empleando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, y proporciona una mejora con respecto a los recubrimientos protectores de almidón de la técnica anterior que no contienen estas emulsiones de cera. Los hilos recubiertos con el material del Ejemplo 2 tienen tensiones inferiores y más uniformes que las de los materiales similares en que no se incluye la emulsión de cera. No obstante, este material no tiene el bajo nivel de tensiones y la uniformidad que dan los materiales preferidos del Ejemplo 1.

25 El límite superior de la cantidad de emulsión de cera que puede emplearse depende solamente de la capacidad de los agentes tensioactivos y del formador de película para impedir la aglomeración, tanto cuando están en forma de emulsión acuosa, como cuando están sometidos a esfuerzos de cizalla y turbulencia durante su aplicación a las fi-

30



bras. Lo que sigue es un ejemplo de una alta concentración de cera que se estabiliza en la forma de emulsión acuosa por medio del agente tensioactivo, y que puede aplicarse a las fibras sin dificultad.

5

EJEMPLO 3

	<u>Ingredientes</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	Almidón hidroxietilado	0'75
	Hidroxietil celulosa	0'2
10	Cera de parafina (Punto de fusión 52,2°C)	2'5
	Monoestearato de sorbitan y polioxietileno	0'22
	Monoestearato de sorbitan	0,20
	Lubricante cationico del Ejemplo 1	0'147
	Nonilfenoxipoli (etileno oxi)etanol	0'046

15

Este material se prepara de la misma forma que el del Ejemplo 1, y, al ser preparado así, da un recubrimiento protector para su empleo en la formación de fibras de vidrio, produciendo fibras recubiertas que tienen tensiones

20 bajas y uniformes. No obstante, existe tendencia a que algo de la cera se acumule sobre las superficies guía.

El objeto del agente tensioactivo, y la forma en que actúa, han sido explicados ya. El agente tensioactivo ha de tener una parte oleofílica para unirse a la cera y una parte

25 hidrofílica que mantiene el agua, y formadores de película hidrolizados o dispersados en agua, alrededor del exterior de las partículas de cera, para impedir que las partículas se aglomeren cuando están en forma de emulsión acuosa. Además, el agente tensioactivo separa las partículas de cera, ha-

30 ciendo de cera, se disponga o distribuya sobre las fibras en



forma de partículas individuales e independientes, separadas por el formador de película. El agente tensioactivo ha de ser no iónico, y el siguiente es un ejemplo de un material de recubrimiento estable y protegido, formando
5 empleando un agente tensioactivo no iónico que tiene una relación de HLB baja.

EJEMPLO 4

	<u>INGREDIENTES</u>	<u>TANTO POR CIENTO EN PESO</u>
10	Almidón de maíz de alto contenido en amilosa, parcialmente cocido	2,437
	Almidón de maíz acetilado del Ejemplo 1	0,809
	Hidroxietil celulosa	0,300
	Lubricante catiónico del Ejemplo 1	0,147
15	Cera de parafina (punto de fusión 52,2° C)	0,500
	Aceite de ricino etoxilado (HLB 3,6)	1,200

Este material produce una emulsión generalmente estable, adecuada para recubrimientos protectores sobre
20 fibras, pero generalmente necesita un mayor tanto por ciento del agente tensioactivo, con el fin de que haya suficiente poder de retención para los formadores de película solubles en agua alrededor del exterior de las partículas de
cera.

25

POLISACARIDO CON CADENA LATERAL LIPOFILA

Un material estabilizante preferido es un polisacárido con una cadena lateral lipófila, que hace que el polisacárido que contiene las cadenas laterales sea atraído hacia
30 las partículas de cera cuando está en un estado móvil.

11 NOV 1958

Después, las cadenas laterales se adhieren a las partículas de cera, mientras que la parte de polisacárido de la molécula rodea y protege a la partícula de cera. Los materiales de recubrimiento pueden incluir también un formador de película soluble en agua, que es un lubricante cuando está seco y que también se sitúa por sí mismo entre las partículas de cera recubiertas. El formador de película en el estado seco de los recubrimientos impide que las partículas de cera se manchen, y de este modo recubren u obstruyen las superficies guía estacionarias, etc. de la maquinaria textil. Sin embargo, las partículas de cera son más móviles que el formador de película, y por lo tanto colaboran a disminuir la fricción cuando se aplican a las superficies estacionarias, o cuando las fibras se bobinan en aplicación unas con otras.

Las partículas de cera son usualmente de un tamaño de menos de 10 micras, y preferiblemente de un tamaño de entre 0,5 y 5 micras.

Los materiales de la presente invención, antes de ser aplicados a las fibras, son usualmente dispersiones acuosas de partículas de cera que están bien en forma sólida o líquida, y que están estabilizadas por polisacáridos que contienen las cadenas laterales lipófilas. Cuando se mezcla con el agua, el formador de película puede estar o bien en disolución entre las partículas de cera, o dispersado en forma de sólidos en el agua entre las partículas de cera; de tal modo que cuando el material se aplica a las fibras de vidrio, las partículas de cera recubiertas con el polisacárido están separadas por el formador de película, y esta disposición o estructuración física se seca después in situ. Los materiales de recubrimiento incluyen también



preferiblemente un lubricante catiónico, que por naturaleza
tiene una parte lipófila y una parte catiónica. La parte
lipófila se adhiere también a las partículas de cera, y
puede ayudar a estabilizar la dispersión de cera, mientras
5 que la parte catiónica de la molécula se extiende hacia
afuera de las partículas de cera, y es atráida a la super-
ficie del vidrio. Los materiales de recubrimiento de la
presente invención que incluyen el lubricante catiónico
son los materiales preferidos, porque la cooperación entre
10 el lubricante catiónico y las partículas de cera hace que
la partícula de cera se disponga más cerca de la superficie
del vidrio, situándose la mayor parte del formador de pelí-
cula entre las partículas de cera y sobre su parte superior.
Esta disposición ayuda a evitar que las partículas de cera
15 manchen cuando las hebras recubiertas hacen pasar por super-
ficies-guía estacionarias. Esta disposición ayuda también a
la formación de una textura de las fibras, porque hace que
el formador de película se rompa entre las partículas de
cera recubiertas por el sacárido, dejando colocada la cera
20 en forma de partículas discretas sobre las hebras individua-
les.

Los polisacáridos que contienen cadenas laterales
lipófilas y que se emplean como estabilizante para la emul-
sión de cera, ayudan también a proporcionar una disposición
25 o distribución preferida del material sobre las fibras,
porque las moléculas de polisacárido de cadena larga se colo-
can como puente entre dos o más partículas de cera, separan-
do las partículas y manteniéndolas en esta posición. El
polisacárido estabilizante es compatible con el formador
30 de película, que después se distribuye en las filas de esta-



bilizante, y entre ellas, dando una mejor disposición o estructuración física de la cera-estabilizante-formador de película que la que se ha producido hasta ahora en cualquier material de recubrimiento.

5 Como material estabilizante puede emplearse cualquier polisacárido de cadena larga, siempre que contenga las cadenas laterales lipófilas. Las cadenas laterales lipófilas son preferiblemente grupos orgánicos de desde 2 a 10 átomos de carbono. Estas cadenas laterales lipófilas pueden incluir
10 uno o más grupos hidrófilos, tales como los grupos hidroxilo, éter o carboxilo, pero no han de ser tan numerosas que supriman o anulen la naturaleza lipófila de la cadena lateral. Cuando las cadenas laterales lipófilas son radicales de propileno, pueden incluir un grupo hidroxilo; cuando las
15 cadenas laterales lipófilas contienen seis átomos de carbono, pueden incluir dos grupos OH; y cuando contienen diez átomos de carbono, pueden contener tres grupos hidroxilo. En cualquier caso, el material preferido no tendrá el grupo OH situado en el extremo de la cadena lateral. Se observará que un grupo OH en el extremo de la cadena lateral lipófila hace que sea necesaria la adherencia a la cera en el centro de la cadena lateral, mientras que un extremo hidrocarbonado en la cadena lateral permite una unión mejor, y preferida, a la cera. La longitud de las cadenas laterales lipó-
20 filas ha de mantenerse por debajo de diez átomos de carbono, con el fin de que el polisacárido se una más estrechamente a la superficie de la cera; preferiblemente, las cadenas laterales no son más largas que aproximadamente seis átomos de carbono, y en el caso más preferible son de una longitud
25 de aproximadamente tres átomos de carbono.
30



Los polisacaridos que pueden emplearse como estabilizante incluyen las fracciones de almidón, la amilosa y la amilopectina, los poliurónidos tales como las pectinas, las arabanas, las galactanas, pentasanas, gomas vegetales, polisacáridos que contienen nitrógeno y azufre, la quitina, la heparana, las xilanas y los alginatos. Cada uno de estos materiales puede ser al menos parte del formador de película, y cuando contienen las cadenas laterales lipófilas anteriormente descritas, son también compatibles con la cera, de modo que producen la estructuración física única de las composiciones de recubrimiento de la presente invención.

Los formadores de película incluyen los polisacáridos anteriores, con o sin las cadenas laterales lipófilas; así como almidón integral, gelatina y polialcohol vínicico.

En una realización preferida la composición de apresto formadora comprende la combinación de almidón y una suspensión de minúsculas partículas de cera sólida, como se ilustra por medio del ejemplo siguiente:

EJEMPLO 5

Suspensión de cera (40 % de sólidos)	6,1% en peso
Almidón de amilosa hidroxietilada	1,0% en peso
Agua	el resto

En la formulación anterior, la suspensión de cera comprendía partículas de cera de parafina con un punto de fusión de 51,6° C, y un diámetro medio de 1 micra y en la preparación de tales suspensiones se emplean preferiblemente estabilizantes o coloides protectores.

En la preparación de la composición de apresto formadora, se fundieron a 71° C 40 partes de la cera de parafina,



y se añadieron, mezclándolas, a 60 partes en peso de agua, mantenida a 71°C, y que contenía 1'5% en peso de alginato de propileno glicol con un peso molecular de aproximadamente 3.000, que actúa como estabilizante para la suspensión. El sistema resultante se homogeneizó después hasta que el tamaño medio de las partículas de cera fué de 1 micra. Después se dejó que el sistema se enfriase hasta la temperatura ambiente, y por debajo del punto de solidificación de la cera. Se obtuvo una suspensión estable y fácilmente diluible, y se añadió con agitación a una disolución de almidón cocido de 10 partes en peso del almidón en 100 partes en peso de agua.

La composición anterior se aplicó a fibras de vidrio en el momento de su formación, mientras se mantenía a temperaturas tanto superiores como inferiores al punto de fusión de la cera. Por consiguiente, la cera se aplicó en forma de una suspensión, tanto de partículas sólidas como líquidas. La aplicación de la composición de apresto se llevo a cabo por medio del dispositivo aplicador de correa o cinta transportadora de la Patente norteamericana 2.873.718, y la composición se aplico a las fibras, que se movían a una velocidad de 3.600 metros por minuto. El estabilizante comprende ésteres de propileno glicol del ácido algínico derivado de varias especies de algas pardas. Este polvo fibroso de color crema es aproximadamente de 177 micras de tamaño de partícula, y es fácilmente soluble en agua formando una disolución que tiene un pH de aproximadamente 4.

EJEMPLO 6

Se repitió del método del Ejemplo 5, con la adición



de 0'5% en peso de gelatina a las composiciones de apresto formadoras.

EJEMPLO 7

5 Se repitió el Ejemplo 5 con la adición de 1% en peso de un lubricante catiónico, que comprendía un poliéster modificado por imidazolina. Este lubricante es el producto de reacción de dietileno glicol, ácido maleico, dietileno triamina y ácido esteárico, como se explica en la Patente norteamericana 3.097.963. Este producto de reacción de un poliéster no saturado y el derivado de ácido graso de una diamina o imidazolina es un lubricante catiónico con afinidad para la superficie del vidrio.

EJEMPLO 8

15 Se repitió el Ejemplo 5 sin la homogenización de la suspensión de cera. Como consecuencia, el diámetro medio de las partículas de cera presentes en la composición de apresto formadora era de 40 micras.

EJEMPLO 9

20 Se formuló una composición de apresto formadora a partir de los ingredientes siguientes:

	Emulsión de cera (40% de sólidos)	6'0%
	Alginato de propileno glicol	0'1%
25	Almidón de maíz (o cereales)	1'5%
	Agua	El resto.

30 La emulsión de cera anterior comprendía una cera de abejas en escamas fundida, con un punto de fusión de 50'6°C, y era una emulsión verdadera porque la cera estaba dispersa-



da en una fase acuosa mientras estaba en forma fundida, y se mantuvo constantemente por encima del punto de fusión de la cera, incluyendo el momento de aplicación de la composición de las fibras de vidrio durante su formación. El almidón se coció a una temperatura de 100°C. Aunque en este ejemplo la aplicación se llevó a cabo a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la cera, esto no es necesario ni se prefiere necesariamente. Las composiciones de tratamiento se aplican generalmente a una temperatura de entre 26'7 y 38°C.

EJEMPLO 10

Un apresto de formación mejorado comprende los ingredientes siguientes, en tanto por ciento en peso:

15	Emulsión de cera (20% de sólidos)	6'1
	Estabilizante	0'03
	Poliéster modificado por imidazolina (lubricante catiónico)	0'50
	Almidón	1'05
20	Gelatina	0'62

Aunque en este ejemplo se emplea una cera de parafina que funde entre 49 y 51'6°C, pueden emplearse otras ceras con puntos de fusión superiores. La emulsión de cera incluye preferiblemente alginatos de propileno glicol, es decir, ésteres de propileno glicol de ácidos algínicos, que actúan como estabilizante. Los sólidos de la mezcla son un 3'5%, y el pH de aproximadamente 4'6.

La pequeña cantidad de gelatina actúa como formador de película para proporcionar una mejor integridad del hilo, y su presencia en el tratamiento mejora la eficiencia



de la operación de torcido. Puede añadirse un agente protector tal como óxido de butil terciario estaño ó sal de acetato fenil mercúrico, para proteger al almidón y la gelatina antes y después de la aplicación a las fibras.

5 La proporción del lubricante catiónico añadido a la composición del Ejemplo 10 se aumentó, sin alterar los demás ingredientes o sus proporciones. Cuando se añadió un 0'75 por ciento, se consiguió una mejor integridad del hilo y se redujo la formación de borilla. El tanto por cien-
10 to de lubricante catiónico se aumentó hasta 1'05%, con buenos resultados.

Las composiciones preferidas para su aplicación a hebras susceptibles de ser texturadas comprenden los siguientes ingredientes en peso:

15	Emulsión de cera 0'5-5	
	Estabilizante	0'1-1
	Lubricante catiónico	0'5-3
	Almidón	0'5-5
	Gelatina o polialcohol vinílico	0-1
20	Agua	el resto

Se han empleado varios almidones cocidos. Pueden emplearse el almidón de patata no modificado, almidón de maíz catiónico, almidón de maíz etilado, almidón de patata modificado y almidón de maíz no modificado. El lubricante
25 catiónico puede ser también acetato de octadecil amina o un producto de amonio cuaternario.

Las composiciones preferidas se preparan mezclando el almidón y el agua en un depósito principal con buena agitación, para impedir la formación de grumos. La mezcla
30 se calienta mientras se continúa la agitación, y después



se enfria por adición de agua. El lubricante catiónico se mezcla con agua caliente en un recipiente distinto, y después se añade al almidón con agitación suave. La gelatina se añade a agua caliente, y una vez que se ha disuelto, se
5 añade a la mezcla principal con agitación suave. El aiginato de propileno glicol se añade a agua en un deposito distinto, con agitación rápida para impedir la formación de grumos. El estabilizante y el agua se calientan para formar una disolución. La cera se calienta en un recipiente distinto, y des-
10 pues se añade lentamente al estabilizante y al agua con agitación rápida. La emulsión de cera se homogeniza, y después se añade a la mezcla principal, juntamente con agua. Después se ajusta el contenido de sólidos. El pH se ajusta, por adición de ácido acético o amoníaco, a aproximadamente 4'6.

15 Como consecuencia fundamental, los hilos de vidrio fibroso recubiertos con las composiciones de la invención poseen características de tratamiento muy superiores. En la bobina formadora tiene lugar muy poca migración de los materiales de recubrimiento, de modo que los hilos adquieren una
20 textura uniforme. En primer lugar, los filamentos rotos y la borrilla no existen practicamente en el tratamiento de los productos de la invención. La integridad del hilo es excelente. Además, los materiales textiles tejidos a partir de los hilos de la invención están libres del problema, an-
25 teriormente mencionado, de las vetas o estratificación del color, demostrando así la fácil capacidad de eliminación de las composiciones de recubrimiento. Los hilos se desbastan por calor de manera más perfecta. Además, se puede emplear una cantidad tan pequeña como la décima parte de la cantidad
30 de composición de recubrimiento que se requiere en el caso



de los recubrimientos convencionales, con la economía consi-
guiente, y aún resultan propiedades superiores, Más aún:
los hilos de la invención tienen una superioridad muy mar-
cada en los procedimientos de texturación en los que los
5 hilos se agrupan por medio de un chorro fluido, produciendo
un efecto estético o de fantasía en el tejido acabado. Los
hilos de vidrio fibroso recubiertos de un modo convencional
producen siempre problemas en tales tratamientos, porque
no se agrupan o texturan debidamente de un modo uniforme
10 probablemente como resultado de cantidades excesivas y no
uniformes del material de recubrimiento, y del rígido efec-
to de unión entre los filamentos de las composiciones de re-
cubrimiento tales como el almidón. Finalmente, los aparatos
empleados en el tratamiento de los productos de la invención
15 están notablemente desprovistos de composición de recubri-
miento desprendida en escamas y de borilla o pelusa fibrosa,
con las consiguientes reducción en tiempos muertos (de para-
das) y de mantenimiento. Las composiciones de tratamiento
de esta invención son relativamente no "migratorias" en com-
paración con otras composiciones de apresto comerciales.
20

Con respecto a la reducción, anteriormente expuesta
de la cantidad necesaria de material de recubrimiento y de
la necesidad de un formador de película seca en la composi-
ción de recubrimiento, la experiencia ha demostrado gráfí-
camente estos aspectos. En una serie de ensayos, se apres-
25 taron hilos de vidrio fibroso idénticos, durante su forma-
ción, con 0'2, 0'4 y 0'6 y 1'5% en peso de la composición
del Ejemplo 6, y con 0'75, 1'1, 1'7, 2'2 y 3'5% en peso de
una composición de apresto formadora, de almidón, de las
30 que actualmente se aplican a la mayor parte de los hilos



de vidrio fibroso empleados por los tejedores. En todos los casos, los hilos recubiertos de apresto con las cantidades variables de la composición de la invención eran muy superiores en todos los aspectos a todos los hilos recubiertos de apresto con las composiciones convencionales. En primer lugar, todos los hilos de la invención estaban sustancialmente desprovistos de borrilla o extremos salientes de filamentos, después del torcido y encanillado. Por el contrario, los hilos recubiertos con las composiciones convencionales se caracterizaron por la formación de una apreciable cantidad de borrilla en todos los casos, y los hilos que tenían un recubrimiento de 0'75% y 1'1% tenían tal cantidad de borrilla que se rechazaron como imposibles de trabajar en un procedimiento de tejeduría, como resultado de la protección inadecuada de los filamentos por las reducidas cantidades de la composición de recubrimiento, a pesar del hecho de que se utilizó de tres a cinco veces la cantidad de recubrimiento empleada en el caso del hilo satisfactorio de la invención que llevada 0'2% en peso de la composición de recubrimiento.

Aunque se han dado ejemplos específicos, pueden hacerse alteraciones que están incluidas en el espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Septiembre de 1965, con el nº 488.268, el 5 de Mayo de 1.966, nº 547.764, y el 13 de mayo de 1.966 con el nº 549.813, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



NOTA

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

10 1º.- Un método de producir fibras de vidrio, que comprende: aplicar un material a las fibras en formación, cuyo material tiene los siguientes sólidos en tanto por ciento en peso: de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % de partículas de cera; de aproximadamente 20 % a aproximadamente 90 % de un estabilizador y formador de película; y de 15 0 a 30 % de un lubricante catiónico; siendo el estabilizador más de aproximadamente 1 % de la cera; y estando dicha cera dispersa por todo el estabilizador y formador de película como partículas no mayores en tamaño de aproximadamente 10 micras, y enrollar inmediatamente después las fibras recubiertas en forma de un paquete de enrollamiento.

20 2º.- Un método según la reivindicación 1, en el que dichos sólidos comprenden entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 7 % en peso del material y el resto es esencialmente agua.

25 3º.- Un método según la reivindicación 1, en el que el material incluye desde aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % de un lubricante catiónico.

4º.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha cera es una cera de parafina que tiene un punto de fusión superior aproximadamente a 49° C.

30 5º.- Un método según la reivindicación 1, en el que



el material comprende: de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1 % de cera; de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 % de un estabilizador; de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 % de un lubricante catiónico; de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % de un almidón; y hasta aproximadamente 1 % de un formador de película adicional distinto del almidón, siendo el resto esencialmente agua, enrollándose inmediatamente las fibras recubiertas en forma de un paquete de enrollamiento.

6.- Un método de producir fibras de vidrio, que comprende: aplicar un recubrimiento a las fibras inmediatamente a su formación, cuyo recubrimiento tiene las siguientes partes en peso; de aproximadamente 0,5 partes a aproximadamente 3 partes de partículas de cera de tamaño no mayor de aproximadamente 10 micras; de aproximadamente 0,1 parte a aproximadamente 1 parte de un polisacárido que tiene cadenas laterales lipófilas de 2 a 10 átomos; de aproximadamente 0,5 partes a aproximadamente 3 partes de un lubricante catiónico; de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes de un almidón; y hasta aproximadamente 1 parte de un formador de película adicional, y enrollar inmediatamente las fibras recubiertas en forma de un paquete de enrollamiento.

7.- Un método según la reivindicación 6, en el que el recubrimiento consiste esencialmente en las siguientes partes en peso: aproximadamente 2,5 partes de partículas de cera de tamaño inferior a 10 micras, aproximadamente 1 parte de almidón, aproximadamente 1,5 partes de alginato de polietilenglicol y aproximadamente 1,3 partes de un lubricante catiónico.

8.- Un método según la reivindicación 6, en el que



el material de recubrimiento comprende las partes siguientes en peso: aproximadamente 1,7% de cera de parafina, aproximadamente 4 % de almidón, aproximadamente 0,2 % de un lubricante catiónico, aproximadamente 0,25 % de un material tensoactivo que tiene un equilibrio hidrofílo-lipófilo de aproximadamente 10 y aproximadamente 0,10 % de alcohol de polivinilo, siendo el resto esencialmente agua.

9^a.- Un método de producir fibras de vidrio, que comprende: aplicar un recubrimiento a las fibras en formación, que consiste esencialmente en lo siguiente: de aproximadamente 20 % a aproximadamente 90 % en peso de un formador de película, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % en peso, de cera, y más de aproximadamente 0,01 parte por parte de cera de un agente tensoactivo, estando dicha cera dispersa por todo el recubrimiento como partículas de tamaño no mayor de aproximadamente 10 micras; y enrollar las fibras recubiertas en forma de un paquete de arrollamiento.

10^a.- Un método según la reivindicación 9, en el que el formador de película es almidón.

11^a.- Un método según la reivindicación 9, en el que el recubrimiento incluye de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,30 partes por parte de cera de un lubricante catiónico.

12^a.- Un método según la reivindicación 10, en el que la cera es una cera de parafina que tiene un punto de fusión por encima de aproximadamente 49° C.

13^a.- Un método de producir fibras de vidrio.

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



Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

F. A.

[Handwritten signature]
Bartolomé de las Casas
C. de Indias