

334950



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)

Boulevard Victor Hugo, 62,

s e b r e :

"PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO DE FIBRAS Y PARTICU-
LARMENTE FIBRAS MINERALES, TAL COMO FIBRAS DE VIDRIO"



La invención consiste en un procedimiento para revestir fibras, en particular fibras minerales tales como fibras de vidrio, llamado a mejorar sus facultades de realización y su aspecto, así como las posibilidades de combinación de un producto hecho con
5 tales fibras, bajo forma de madejas, fieltros, lana certada, tejidos u otros productos análogos, con materias plásticas.

Contrariamente a la mayoría de los otros tipos de fibras, las fibras de vidrio tienen una débil resistencia a la abrasión y pueden ser destruidas si su superficie no es protegida contra
10 todo contacto abrasivo. Es, por consiguiente, importante proveerlas de un revestimiento que, adheriéndose perfectamente a sus superficies y confiriéndoles las facilidades de trabajo buscadas, permite su transformación ulterior en madejas, fieltros, lana certada, tejidos u otros productos análogos, así como su utiliza-
15 ción para la fabricación de materias plásticas reforzadas.

En asociación con resinas artificiales, se utilizan ya las fibras de vidrio como material de refuerzo, destinado igualmente a aumentar la resistencia a la flexión en la fabricación de mate-
rias plásticas reforzadas con fibras de vidrio, estratificados y
20 tejidos estucados. Durante la fabricación de tales cuerpos, conviene obtener una fuerte adherencia entre las superficies lisas del vidrio y la resina a reforzar con las fibras de vidrio. Esta unión debe presentar una resistencia suficiente a la temperatura, al agua, a los productos químicos y al envejecimiento.

Las fibras de vidrio no son ni porosas, ni provistas de superficies rugosas susceptibles de favorecer una adherencia sufi-
ciente por fuerzas físicas. La mayoría de las materias plásticas no tienen para estas fibras más que una pequeña afinidad o nula y estas fibras son por lo demás sensibles a la humedad, y una
25 película obtenida con un recubrimiento o un aglutinante resinoso,
30

26



en la superficie de estas fibras, puede ser separada por una capa de agua.

En razón de sus cualidades mecánicas excepcionales, las fibras de vidrio son utilizadas para fines en que estas mismas cualidades pueden ser explotadas. Si la adherencia entre las materias plásticas y las fibras de vidrio no es suficientemente buena, la eficacia de las fibras de vidrio, como factor de mejora de las propiedades mecánicas de los productos así obtenidos, no puede desarrollarse plenamente.

A las dos condiciones fundamentales que debe responder un revestimiento e igualmente un recubrimiento para fibras de vidrio, es decir protección contra la abrasión mecánica y adherencia de la materia plástica, vienen además a añadirse una serie de exigencias concernientes a las propiedades de las fibras recubiertas.

En la fabricación de fieltros aglomerados o no unidos, donde la propia película o bajo forma de madeja, debe ser cortada, la distribución de los hilos debe hacerse de manera uniforme, sin aglomeración de haces de fibras y presentarse frecuentemente como una napa plana de fibras. La impregnación por la resina debe efectuarse tan rápidamente como sea posible y sin formación de burbujas de aire dema¹de numerosas. En múltiples utilizaciones, se recomienda emplear una materia plástica, reforzada con fibras de vidrio, traslúcida, con una estructura de fibras a penas visible, que se alteran muy poco bajo el efecto de la humedad. Es deseable que los valores de la resistencia mecánica permanezcan elevados, incluso después del ataque de los agentes atmosféricos.

El compartamiento de las fibras de vidrio durante la transformación en producto terminado - en materia plástica reforzada con fibras de vidrio - es en gran medida función de la composición del recubrimiento con el cual el hilo es tratado. Ciertas de estas



estas exigencias, no obstante, no habían hasta aquí sido cumplidas de manera satisfactoria; ha aparecido por ejemplo que para el proceso de corte es necesario emplear generalmente hilo duro, en tanto que para obtener una mejor impregnación con la resina es preferible utilizar un hilo blando "abierto" que conduce, bajo ciertas condiciones, a una mejor transparencia del estratificado. Durante el corte de los hilos e madejas, se debe tener en cuenta la carga electrostática que dificulta una distribución uniforme de las fibras y hace imposible un trabajo práctico. La carga se manifiesta sobretodo durante el corte de los hilos duros.

El recubrimiento es aplicado, durante la fabricación de fibras de vidrio elementales, aplicado sobre éstas antes de su asociación en hilos y, debido a que las fibras de vidrio deben ser utilizadas con una resina artificial, contiene, no solamente un filmógeno con eventualmente un plastificante y un lubricante, sino también un agente de unión.

Como agente filmógeno se utilizan habitualmente polímeros tales como el acetato de polivinilo, poliacrilato u otros, e incluso resinas de poliésteres e epoxídicas.

Como agentes de unión se emplean por ejemplo compuestos complejos de cromo, tal como cloruro de metacrilato crómico, e bien compuestos orgánicos de silicio, tales como el viniltriclorosilano e el metacrilsilano.

Se ha propuesto ya igualmente mejorar la facilidad de realización y la posibilidad de unión de las fibras de vidrio con las resinas artificiales tratando estas fibras de modo a crear sobre ellas un compuesto complejo de un éster de titanio con grupos de compuestos orgánicos que comprenden aminas, alcoholes e hidroxilaminas.

Ninguno de los recubrimientos conocidos y citados



anteriormente permitiría fabricar un hilo que pueda no solamente ser realizado y cortado fácilmente, sino que garantice igualmente una impregnación impecable por la resina, particularmente la resina poliéster y ello en un tiempo muy corto.

5 Además, no se ha llegado sino en una medida insuficiente a fabricar un hilo no pegante y que no produzca ni pelve, ni pelillos y que sea suficientemente flexible y resistente a la abrasión para supervivir sin peligro a las diversas fases del proceso de elaboración, tales como primera torsión, retorcido y tejido.

10 La invención tiene por objeto eliminar los inconvenientes precitados y conducir a un hilo satisfactorio de todas las exigencias impuestas.

15 El procedimiento según la invención consiste en revestir fibras, y más particularmente las fibras minerales tales como fibras de vidrio utilizando una solución o una dispersión que contenga, en combinación, por una parte un polimerizado o un copolimerizado de un compuesto etilénico, o que contenga grupos ésteres o epoxídicos y, en caso necesario igualmente un plastificante, y por otra parte un compuesto orgánico de titanio, preferentemente un derivado tetraorgánico del ácido ortotitánico, en conjunción
20 con al menos un organosilano de los grupos de silanos no saturados, epoxisilanos o aminosilanos, siendo estas fibras seguidamente reunidas en un hilo y secadas.

25 Se ha podido comprobar que, gracias al procedimiento objeto de la invención, se obtiene un hilo duro, que satisface a todas las exigencias de un corte irreprochable, no presentando sin embargo ninguna carga electrostática perjudicial y que posee simultáneamente propiedades de impregnación por la resina, lo que hasta aquí no había podido ser obtenido para hilos destinados a
30 ser cortados. Además, los estratificados así obtenidos, por



ejemplo con una resina poliéster, presentan una mejora manifiesta por lo que se refiere a su transparencia, en tanto que la estructura fibrosa es menos visible en la superficie. Tal estructura de las fibras frecuentemente aparente en la superficie no es solamente indeseable por simples razones de óptica, por ejemplo fuerte opacidad de las placas de materias plásticas reforzadas con fibras de vidrio, bajo el efecto de la humedad, sino que puede además conducir a reducir las propiedades mecánicas por ataque de los agentes atmosféricos.

Se debe además subrayar la mejora de las propiedades mecánicas del estratificado, mejora que se traduce por un aumento de la resistencia a la humedad y por consiguiente de la resistencia al envejecimiento del estratificado. La combinación recubrimiento/ agente de unión según la invención confiere una adherencia más fuerte al nivel de la capa límite vidrio/resina. Esta combinación de recubrimiento es concebida de tal suerte que añadiendo a la resina un agente de unión idéntico o diferente, se obtiene un nuevo aumento de la resistencia. De esta manera se puede obtener, por ejemplo con resinas poliésteres corrientes, valores de resistencia mecánica en seco y en estado húmedo todavía no publicados hasta la fecha para tales resinas y que se aproximan a los valores obtenidos con las resinas epoxídicas.

El hilo bien unido presenta además mejores facilidades de trabajo, lo que es tan importante para la fabricación como para la transformación. El procedimiento conforme a la invención permite igualmente transformar hilos en napas separadas, por ejemplo 4 napas o más.

Tales hilos pueden igualmente con el sistema antes citado ser transformados sobre órganos de corte que trabajan según el principio de ruptura por plegado o el de corte a cizalla y dar,



contrariamente a los hilos recubiertos según los procedimientos conocidos, una estructura poco voluminosa de hilos cortados de manera irreprochable y no pegantes con una superficie lisa y regular. El volumen de tales fieltros no unidos o cintas de fibras es igualmente pequeño cuando se utilizan hilos, si éstos son hilos de 4 napas separadas o más. Las estructuras planas así obtenidas favorecen una impregnación más rápida con la resina, evitan las inclusiones de burbujas de aire y el "washing" de los fieltros no unidos, después del término de la impregnación y en la zona impregnada, por ejemplo por aplicación de una delgada hoja.

Los hilos impregnados según el procedimiento conforme a la invención pueden ser secados según el proceso habitual a temperaturas comprendidas, preferentemente entre 80 y 160°C. La duración del secado puede ser igualmente abreviada utilizando un calentamiento por alta frecuencia, sin que la dureza de los hilos se haga más débil y sin que el hilo pierda su facilidad de corte.

El procedimiento conforme a la invención—cuando es utilizado para el recubrimiento—mejora la facilidad de transformación de las fibras para la fabricación de madejas, fieltros, fibras cortadas, hilos solamente torcidos o retorcidos, tejidos u otros productos análogos.

El procedimiento según la invención puede ser utilizado tanto para el recubrimiento, en el curso de la elaboración de las fibras de vidrio, como para el apresto, después de quitar el recubrimiento de los hilos, antes que estos sean tejidos y también para dar apresto directamente al tejido.

Como agentes filmógenos se pueden emplear, conforme a la invención, polimerizados o copolimerizados tales como los del acetato de vinilo, los ésteres del ácido acrílico o metacrílico, cloruro de vinilo, estireno, butadieno, acrilonitrilo, cloruro de



vinilideno, e un copolímero cloruro-acetato de polivinilo.

Además, según la invención, se pueden emplear como agentes filmógenos poliésteres saturados obtenidos por ejemplo por combinación del anhídrido succínico y del anhídrido ftálico con el
5 propileno glicel, lo mismo que pelicarbonatos e poliésteres no saturados a base del ácido maléico e fumárico, e incluso resinas epoxídicas, tales como diepoxidos cicloalifáticos e bien epóxidos a base de bisfenos A, en caso necesario con endurecedores tales como aminas, anhídridos de ácido y más particularmente amidas
10 de aminoácidos grasos.

Muchos de estos agentes filmógenos, que dan una película de recubrimiento blanda y pegajosa, se hacen más duros por adición según la invención de un compuesto del titánio y pueden perder, en una gran medida su adherencia, de tal suerte que la película
15 de recubrimiento es más fácil de realizar.

Conforme a la invención los silanes no saturados, utilizables preferentemente, son un metacrilsilano, por ejemplo gamma-metacriloxipropiltrimetoxi-silano, y un vinilsilano, como por ejemplo viniltrimetoxietoxi-silano. Se puede igualmente emplear
20 un epoxisilano como por ejemplo 3,4-epoxiciclohexilettrimetoxi-silano, glicidoxi-propiltrimetoxi-silano, así como un amino-silano como el gamma-amino-propil-trietoxisilano e incluso un diamino-silano.

Para disminuir todavía más la carga electrostática ya reducida en sí, se puede, en caso necesario, añadir además pequeñas cantidades de clorosilanes, como viniltriclorosilano, vinildicloro-alcoxilano, vinilclorodialcoxisilano e igualmente compuestos del cromo, como cloruro de metacrilato crómico.

Los derivados orgánicos del titanio utilizados preferentemente conforme a la invención son los ésteres del titanio o
30



quelatos de titanio, por ejemplo titanato de octilenglicol,
acetnilacetato de titanio, titanato de butilo, de propil,
de isopropil, de etil-2 hexanol, de lactato de titanio, titanato
de trietanolamina, titanato de oleilo, de stearilo, de vinilo,
5 de alilo, e igualmente derivados obtenidos por intercambio del
alcohol de un éster de titanio con alcoholes saturados o no y/o
compuestos que permiten la formación de enholes. La proporción
molecular entre el titanato y el alcohol o el titanato y el
enhol puede entonces estar comprendida entre los límites 10:1
10 ó 1:4, por ejemplo entre 1 molécula titanato de tetraisopropilo
y/o, 1 a 4 moléculas preferentemente de 0,8 a 3 moléculas de
acetilacetona o acetilacetato de étilo. Todos los compuestos
de este género pueden ser empleados bajo forma de un monómero,
de un polímero o bien bajo forma de compuestos de titanio mezcla-
15 dos entre sí.

Durante el trabajo en fase acuosa hay que conservar una
buena estabilidad de la solución o de la dispersión que puede
ser aumentada por una regulación apropiada del pH. En el caso del
acetnilacetato de titanio se utilizan generalmente ácidos,
20 como ácido acético o ácido clorhídrico. En este caso, es necesario
sin embargo para la estabilización añadir alcoholes de cadena
corta, como el alcohol isopropílico. Tales disolventes tienen
frecuentemente un efecto perjudicial, durante el recubrimiento
de los hilos en formación por debajo de la hilera caliente des-
prende un olor desagradable, son inflamables y susceptibles de
25 atacar las materias plásticas o las otras partes de la instala-
ción de recubrimiento por disolución, hinchado, etc...

Se ha comprobado que por adición de compuestos que contien-
gan hidroxilos, por ejemplo, oxiaácidos, tales como ácido glicólico,
30 el porcentaje de disolvente puede ser reducido a en su caso



26

5 suprimido enteramente. La estabilidad de la dispersión del recubrimiento es todavía aumentada y una precipitación ulterior de los componentes del recubrimiento evitada. Además se llega por regulación del porcentaje de óxidos ácidos a obtener una mayor coherencia de la película en curso de formación, lo que aumenta la resistencia a la abrasión de los hilos así tratados.

10 El recubrimiento según la invención puede además comprender un plastificante usual del acetato o del cloruro de polivinilo, tal como ftalatos, fosfatos, adipatos, sebasatos o ésteres de ácido oxicarbónico, plastificantes epoxidos, tales como triglicéridos epoxidos o estearatos de alcoil-epoxidos.

15 Se ha comprobado con sorpresa que particularmente los plastificantes a base de ésteres, como el ftalato de dibutilo, no tienen en presencia de compuestos de titanio, un efecto reblandecedor, sino que conducen por el contrario a una película más dura sin que el efecto flexibilizador del plastificante se pierda.

20 Como lubricante o humedecedor se pueden emplear compuestos catiónicos, tales como amidas solubilizadas por ácidos, tales como pelargonamida, derivados de alcoilimidazolina, amidas de ácido graso y poliaminas, tal como tetraetileno-pentamina, pero igualmente compuestos cuaternarios de alcoilamonio, tal como cloruro de trimetilestearilamonio, además de amidas de ácido graso bajo forma de sus sales, tales como las del ácido acético o del ácido metacrílico.

25 Se pueden igualmente emplear agentes humedecedores no iónicos solos o en combinación con lubricantes catiónicos. Se pueden citar aquí, los poliglicoles, cuyo peso molecular puede ser de 20.000 o más, así como poliglicoles obtenidos por una polimerización del polipropileno glicol con los óxidos de polietileno, o bien inversamente, productos de condensación de

30



5 óxido de etileno y de óxido de propileno con ácidos grasos, alcoholes grasos, alcil fenoles. Tales productos tienen un efecto complementario de humedecimiento y de estabilización de la dispersión acuosa del recubrimiento que por consecuencia de la presencia de los compuestos orgánicos del titanio es reducido después del secado, de tal suerte que la resistencia al agua de la fibra recubierta se encuentra aumentada. Se puede considerar como ventaja adicional la reducción ulterior de la carga electrostática ya sensible por adición de una pequeña cantidad de producto. Al lado de estos agentes humedecedores no iónicos otros compuestos que contienen grupos hidroxilos, tales como los alcoholes grasos o los fenoles pueden ser empleados.

10 Una aplicación de estos productos en una proporción del 2 al 50% en peso con relación al compuesto de titanio se ha revelado ventajosa.

15 Las fibras tratadas según el procedimiento objeto de la invención son apropiadas para la fabricación de fieltros, cintas de fibras, fibras cortadas, preimpregnadas con resinas, particularmente resinas poliésteres. Añadiendo al poliéster óxidos o sales alcalino-térreas, se obtiene un material de impregnación que seca más pronto y mejor. Se pueden emplear igualmente aquí resinas ininflamables, elásticas o de otros tipos.

20 Para la transformación textil del hilo: primera torsión, retorcido, puesta en paralelo, tejido, el hilo debe estar bien unido, no pegajoso, que no forme ni polvo ni pelos, suficientemente flexible y resistente a la abrasión y que presente una carga electrostática tan débil como sea posible, para resistir sin peligro a todas las fases del proceso de trabajo textil. Cuando se emplea un hilo tal para el refuerzo de materias plásticas, hay que tener igualmente en cuenta una exigencia complementaria :

30



adherencia constante de los polímeros en cuestión al vidrio.

5 Los más apropiados de los agentes filmógenos utilizados conforme a la invención son en este caso las resinas poliésteres, los policarbonatos, así como las resinas epoxídicas, solas o en combinación con los endurecedores. Los endurecedores más indica-
dos son las amidas de aminoácidos grasos que, incluso en una dispersión acuosa, operan como endurecedores sobre las resinas epoxídicas y simultáneamente se comportan para ellas, en medio ácido, como emulsionantes. Por la propia elección de la resina
10 epoxídica y del endurecedor se obtiene, al emplear cantidades equimoleculares de endurecedor en proporción con el equivalente en époxi-
do, un hilo más muelle, más flexible y más duro. Las substancias que crean la reticulación de las cadenas de polímeros tales como las amidas de amino-ácidos grasos en una cantidad de
15 0,1 a 2 moléculas, preferentemente de 0,4 a 1,3 moléculas con relación al equivalente de epoxido de la resina se han revelado ventajosas. La adición según la invención de un compuesto orgánico de titanio favorece una reducción sensible de la formación de pelos, que dificultan durante la fabricación de hilos que sufren
20 una primera torsión, retorcidos, pero en paralelo y de la ulterior transformación, por ejemplo en tejidos. Esto se traduce por la resistencia a la rotura, asombrosamente elevada, de un hilo elemental de 9 micras, resistencia que, incluso después de la transformación en hilo que ha sufrido una primera torsión o retorcido,
25 alcanza y sobrepasa incluso un valor medio de 160 hbars.

Tales valores medios no han sido nunca alcanzados por un hilo de uso corriente constituido por filamentos de 9 micras de diámetro y no lo han sido hasta aquí sino por hilos constituidos esencialmente por filamentos más finos - 5 micras de diámetro por ejemplo - recubiertos usualmente con una combinación almidón/
30



cuerope graso y que no presentan por este hecho ninguna compatibilidad con las materias plásticas.

5 El efecto particularmente favorable del procedimiento según la invención puede, en lo que se refiere a la resistencia a la rotura y la facultad de transformación textil, eventualmente residir en la propia formación de la película de recubrimiento - in situ sobre las fibras - resultante de los componentes conforme a la invención.

10 En condiciones relativamente "muelles" para el recubrimiento y el secado ulterior de la torta obtenida, no hay una combinación completa de la resina epoxídica con el endurecedor. Si un mayor exceso de endurecedor, como por ejemplo amidas de amino-ácidos grasos, puede influenciar favorablemente esta combinación, un mayor porcentaje de este endurecedor se muestra sin embargo frecuentemente perjudicial para la adherencia y absorción 15 de agua de la materia plástica reforzada, y ello en razón de la misma presencia de grupos de aminas libres.

20 Gracias al tipo y a la cantidad de los compuestos orgánicos de tianio conforme a la invención, es posible de influenciar el grado de reticulación de la resina epoxídica.

De esta manera, se puede eventualmente reducir la cantidad de endurecedor, lo que puede mejorar la resistencia al agua y al envejecimiento del producto reforzado. En el caso por ejemplo de amidas de amino-ácidos grasos, estos compuestos operan en primer lugar como emulsionantes y en segundo lugar solamente como 25 endurecedor.

Según el procedimiento conforme a la invención es posible secar de manera corriente el hile (por ejemplo bajo forma de torta) bien durante 8 horas a una temperatura situada entre 80 y 130°C, 30 o bien también en un tiempo más corto que puede ser de unos minutos.



por secado dieléctrico, sin por ello perder las ventajas conforme a la invención. La invención prevé igualmente la posibilidad de un secado al aire. En este caso la temperatura de secado es relativamente baja, del orden de 20° y el tiempo de secado puede ser de 20 horas como mucho. Con el fin de mejorar la adherencia de la materia plástica a las fibras de vidrio se puede según el tipo de materia plástica utilizada, añadir un agente de unión especial, por ejemplo metacrisilano y vinilsilano para las resinas poliésteres, aminosilanos para las resinas epoxídicas, fenoplastos y aminoplastos, metacrisilano para el polietileno, etc...

Para las resinas poliésteres, el amino-silano se muestra, lo que es sorprendente, frecuentemente más favorable que el vinilsilano y el metacrisilano. Cuando se emplean amino-silanos como agentes de unión, el procedimiento conforme a la invención conviene tanto para las resinas poliésteres como para las resinas epoxídicas, los fenoplastos, los aminoplastos e siliconas.

Si las fibras de vidrio tratadas según el procedimiento conforme a la invención confieren, durante la transformación ulterior con resinas poliésteres, propiedades particularmente favorables a los productos de materias plásticas reforzadas, convienen igualmente para la transformación con otras resinas resistentes al calor, tales como resinas epoxídicas o incluso resinas termoplásticas, tales como policloruro de vinilo, polietileno, etc., también elastómeros a consecuencia del efecto de unión reforzada que resulta de la combinación del silano como agente de unión con un complejo de titanio.

Aunque el procedimiento conforme a la invención esté particularmente destinado a las fibras de vidrio y por consiguiente descrito detalladamente para tal uso, conviene sin embargo también para el revestimiento de otras fibras naturales o artificiales,



con el fin de conferirles mejores propiedades hidrófugas y una resistencia a la abrasión más elevada.

El contenido total de sólidos del sistema acuoso es según la invención aproximadamente del 1 al 6% en peso del cual aproximadamente del 1 al 5% en peso de polimerizado o copolimerizado, aproximadamente de 0,1 a 2,5 % en peso del compuesto orgánico de titanio, aproximadamente del 0,05 al 2 % en peso del silano, y en caso necesario aproximadamente del 0,1 al 1% en peso de plastificante y aproximadamente del 0,05 al 1% en peso de agente humedecedor.

Se observarán a continuación algunos ejemplos de recubrimientos para aplicar a fibras de vidrio según la práctica de esta invención, para conferir buenas características de manipulación, transformación y resistencia, particularmente en la utilización ulterior de fibras de vidrio en combinación con resinas, particularmente resinas poliésteres y epoxídicas para la fabricación de complejos fibras de vidrio/resina y estratificados:

Ejemplo de recubrimiento:

Ejemplo 1

Ingredientes del recubrimiento en % en peso:

	viniltriclorosilano	0,08
	gamma-metacriloxipropiltrimetoxi-silano	0,2
	acetato de polivinilo (52% en peso) con	
25	ftalato de dibutilo	4,1
	acetoniilacetato de titanio	1,3
	ácido glicólico 10%	0,5
	producto de condensación de imidazolina y	
	ácido graso de coco	0,08
30	éster de poliglicol de un alcohol graso	0,16
	agua	el resto



El hilo así recubierto difiere distintamente de un hilo recubierto con un recubrimiento de una composición conocida que comprenda vinilsilano como solo agente de unión.

5 El hilo transformado en madeja presenta menos bucles y pelos perjudiciales para una transformación irreprochable. El hilo es más duro, más fuertemente unido y puede ser cortado sin dificultad y transformado en fieltros no unidos, ~~per~~formados e
10 piezas con forma obtenidas con el procedimiento de proyección con pistola. Para cortar el hilo se pueden emplear sistemas que trabajan mediante cizalla, corte o entalladura.

La madeja cortada con cizalla conduce a una distribución más uniforme de las fibras, siendo la superficie mucho más unida y regular, siendo la altura del depósito del orden de 2,5 a 4,5 cm. más uniforme que la del depósito de 3 a 7 cm. con el
15 hilo que tiene un recubrimiento que comprende solamente vinilsilano. La impregnación con poliésteres corrientes dura 3 a 4 veces menos tiempo que con un hilo revestido del recubrimiento de comparación (medida tomada basándose en la duración de impregnación de un fieltro no unido, así como sobre la transparencia medida
20 con fotómetro). La transparencia de los paneles de materia plástica reforzada con fibras de vidrio es esencialmente mejorada, la estructura fibrosa muy poco visible y no se altera incluso prácticamente después de una colocación en el agua fría durante una semana o más.

25 La resistencia a un tratamiento con agua caliente es igualmente buena.

Ejemplo II

Ingredientes	% en peso
viniltrimetoxietoxilano	0,50
30 producto de condensación de ácido pelargónico con una poliamina solubilizada por ácido acético	0,25

2631



dispersión del acetato de polivinilo (50%)	
con ftalato de dibutilo	5,0
titanato de octileno-glicol	0,13
agua	el resto.

5 Pese a la baja concentración de titanato la dureza del hilo es ya aumentada sin que la transparencia sufra.

Se puede operar del modo siguiente:

10 1º)- En 40 l. de agua a una temperatura de 16º C se añade 0,17 l. de ácido acético al 60% y se añade a ello lentamente la cantidad indicada de vinil trimetoxietoxilano.

2º)- Se añade una solución del producto de condensación de ácido pelargónico con una poliamina, este producto, hecho soluble en agua con ácido acético, es extendido con una cantidad en peso cuadruple de agua a aproximadamente 40ºC.

15 3º)- Se introduce lentamente con batido, titanato de octileno-glicol en la dispersión de acetato de polivinilo concentrada y que contiene el 5% de ftalato de dibutilo, y se diluye con aproximadamente 10 litros de agua, con precaución.

20 4º)- Se introduce con batido la mezcla formada en 1) y 2) en la dispersión 3).

5º)- Se regula el pH a pH 4,0 - 4,5 con amoníaco o ácido clorhídrico.

6º)- Se completa con agua hasta 100 litros.

Ejemplo III

25	Ingredientes	% en peso
	viniltrimetoxietoxisilano	0,5
	amida de ácido pelargónico solubilizada con ácido acético	0,12
	producto de condensación de imidazolina y ácido graso	0,05
30	acetato de polivinilo (50%)	4,8

26 DIC.



acetilacetonato de titanio	0,5
isopropanol	1,3
agua	el resto

5 La película es dura y fácil de cortar, la transparencia es buena pese a la dureza mayor del hilo.

Ejemplo IV

Ingredientes	% en peso
viniltriclorosilano	0,1
gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano	0,2
10 eter de poliglicol de un alcohol graso	0,2
acetnilacetonato de titanio	1,5
isopropanol	2,4
acetate de polivinilo (a 50%) con 20% de ftalato de dibutilo	4,1
15 agua	el resto

La película presenta, pese al gran contenido de plastificante, una dureza mayor que una película sin plastificante. Durante el corte con un sistema que opera como cizalla, la caída y la distribución son impecables. La banda de fibras es particularmente plana (2-3 cm.). La impregnación con la resina se hace rápidamente y la transparencia del panel de poliéster reforzado es igualmente buena después de ataque con agua.

20

Ejemplo V

Ingredientes	% en peso
25 viniltrietoxisilano	0,5
amida de ácido pelargónico solubilizada con ácido acético	0,5
acetilacetonato de titanio	0,5
amida de amino-acidos grasos	1,6
30 poliaminoamida	0,33



	resina epoxídica	0,6
	triglicerido epoxidado	1,0
	poliglicol	0,1
	isopropanol	1,3
5	agua	el resto

El hilo recubierto con esta composición presenta una pequeña formación de pelo durante la transformación en hilo retorcido, en bobina cruzada o en tejido. La resistencia a la rotura de tal hilo retorcido es de 165 hbars, lo que es particularmente utilizable para todas las aplicaciones textiles, refuerzo de papel y recubrimiento con una resina termoplástica.

Bien entendido que la invención no se limita a los modos de realización descritos en detalle sino que es bien evidente que se puede, sin salirse del espíritu de la invención, aportar a ellos numerosas modificaciones y substituciones.

N O T A

En resumen esta patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para el revestimiento de fibras y particularmente fibras minerales, tal como fibras de vidrio, caracterizado porque consiste en revestir dichas fibras con una solución, eventualmente una dispersión, que contiene en combinación de una parte un polimerizado o copolimerizado de un compuesto etilénico, eventualmente que contiene grupos ésteres o epoxídicos y, preferentemente, también un plastificante, y por otra parte un compuesto orgánico del titanio, preferentemente un derivado tetraorgánico del ácido ortotitanico en conjunción con al menos un organosilano del grupo de los silanos no saturados, de los epoxi-silanos o de los amino-silanos, siendo seguidamente dichas fibras unidas en un hilo y secadas.



2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, se emplea un metacril-silano, tal como el gamma-metacriloxipropiltrimetoxi-silano, o un vinilsilano, tal como el viniltrimetoxietoxisilano o el viniltriclorosilano, como silano no saturado.

5

3ª.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea como epoxisilano el 3,4 - epoxiciclohexilettrimetoxisilano o el glicidoxi-propiltrimetoxisilano.

4ª.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea como amino-silano el gama-aminopropiltriethoxi-silano.

10

5ª.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se emplea como compuesto orgánico del titanio el acetnilacetato de titanio.

15

6ª.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea como compuesto orgánico del titanio un derivado del titanio obtenido por intercambio del alcohol de éster ti tánico con alcoholes, o enholes, tal como titanato de tetraisopropilo con de 0,1 a 4 moléculas, preferentemente de 0,8 a 3 moléculas de acetilacetona.

20

7ª.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se emplean oxiacidos, tales como el ácido glicólico, para estabilizar el compuesto de titanio.

8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como agente filmógeno, se emplean resinas epoxídicas, eventualmente con substancias que reticulan las cadenas de polímeros, tales como amidas de aminoácidos grasos en una cantidad de 0,1 a 2 moléculas, preferentemente de 0,4 a 1,3 moléculas con relación al equivalente de epóxido de la resina.

25

9ª.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones,

30



caracterizado porque se añade un plastificante tal como ftalato de dibutilo.

5 10^o.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se añaden portadores de grupos hidroxilos tales como poliglicoles, productos de condensación de etileno y alcoholes grasos, acidos grasos, alcoifenoles, en una proporción de 2 a 50 por ciento en peso con relación al compuesto de titanio.

10 11^o.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el tratamiento se hace en un fluido acuoso cuyo contenido total en solidos es de aproximadamente del 1 al 6 por ciento en peso repartido como sigue: aproximadamente del 1 al 5 por ciento en peso de polimerizado o copelimerizado, aproximadamente del 0,1 al 2,5 por ciento en peso de compuesto orgánico de titanio, aproximadamente del 0,05 al 2 por ciento 15 en peso de silano y eventualmente aproximadamente del 0,1 al 1 por ciento en peso de plastificante y aproximadamente del 0,05 al 1 por ciento en peso de agente humedecedor.

20 12^o.- "PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO DE FIBRAS Y PARTICULARMENTE FIBRAS MINERALES, TAL COMO FIBRAS DE VIDRIO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicateria que constan de 21 páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 DIC. 1966

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.