

3488 11 00 E

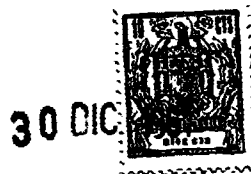


MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

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, nº 62,

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION, REVESTIMIENTO O
ENCOLADO DE FILAMENTOS DE MATERIAS MINERALES
TERMOPLASTICAS"



La presente invención se refiere a la fabricación de hilos de materias minerales termoplásticas y en particular de hilos de vidrio, que, generalmente se obtienen a partir de hilillos que salen de los orificios de una hilera, estos hilos están sometidos a un estirado y reunidos y re-
5 torcidos para constituir un hilo. Se sabe que para favorecer la formación del hilo y obtener especialmente la unión de los filamentos que la constituyen, se revisten dichos filamentos de un producto de "ensimage" (encolado).

10 La invención tiene por objeto, en primer lugar, obtener una materia para el revestimiento de estos filamentos, que presente ventajas importantes sobre los productos de "ensimage" (encolado) conocidos en particular desde el punto de vista de la unión de estos filamentos entre sí.

15 Según una característica esencial de la invención, la materia de revestimiento está constituida por una dispersión generalmente acuosa que comprende uno o varios compuestos químicos que posean por lo menos un grupo epoxídico en presencia de un alcohol polivinílico parcialmente esterificado o eterificado que hace a la vez el papel de estabi-
20 lizador de la dispersión y de agente filmógeno, y, eventualmente, de agente tensio-activo no iónico.

Prevee, más particularmente, la utilización de uno o varios productos que resultan de la condensación de
25 la epiclohidrina y de un polifenol, principalmente dimetil-difenilol-metano.

El o los productos de condensación de la epiclo-
rhidrina y del dimetil-difenilol-metano, pueden presentar un grado de condensación más o menos grande. Se podrán,
30 por ejemplo, utilizar los productos denominados resinas

30 DIC.



"ARALDITE", conocidos en el mercado bajo las denominaciones CY 207, CY 280 y CT 200, de la Sociedad CIBA, cuyas principales características son las siguientes:

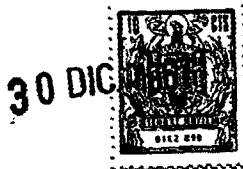
	características	CY 280	CY 207	CT 200
5	Indice de epoxi Equivalente/Kg.	3,45 a 4,35	4,55 a 4,75	2,30 a 2,70
10	Viscosidad en centipoises	a 25º C. semi-sólida a 60º C. 3.500-4.000 cp	a 25º C. 220.000-550.000	Sólido a 25º C. a 120º C. 370 - 700

El índice de epoxi está determinado por el método de Durbotaki.

La proporción de los productos de condensación de la epíclorhidrina y del dimetil-difenilol-metano, es del orden de 1 al 7 % en peso de la materia utilizada y ventajosamente del 1,5 al 4 % en peso. Es posible, y ello constituye una característica de la invención, hacer variar las cualidades del hilo y en particular su rigidez, eligiendo una resina epóxídica o una mezcla de estas resinas que presenten un grado de condensación más o menos grande.

Con el fin de facilitar la puesta en emulsión en el agua, se puede, conforme a la invención, añadir a estos productos una resina poliéster, más particularmente una resina poliéster saturada, por ejemplo, la resina poliéster conocida en el comercio con el nombre de "RHODESTER" 3099 de la Sociedad Rhône-Poulenc, o el "STRATYL" R.E.A. 44 de la Sociedad Péchiney-Saint-Gobain.

Los alcoholes polivinílicos utilizados, pueden ser con preferencia aquellos que tengan una viscosidad en solución acuosa al 4 % y a 20º centígrados del orden de 25 a 400



centipoises, siendo el índice de éster, del orden de 20 a 140, y el grado de hidrólisis de 85 a 90 %. Se pueden utilizar, en particular, alcoholes polivinílicos parcialmente esterificados, conocidos en el comercio, con el nombre de "RHODOVIOL", de la Sociedad Rhône-Poulenc, o alcoholes polivinílicos parcialmente esterificados, por ejemplo, los que se conocen en el comercio con el nombre de "RHOVINAL" de la Sociedad Rhône-Poulenc. La proporción de alcohol polivinílico en el encolado es de preferencia, del orden de 0,05 al 2%, y más particularmente del 0,1 al 1% en peso de la mezcla.

Además se pueden utilizar ventajosamente al mismo tiempo que el alcohol polivinílico, un agente tensio-activo no iónico. Este agente tensio-activo se obtiene con preferencia por condensación del óxido de etileno sobre fenoles. La proporción en peso de este agente tensio-activo con relación a la resina epóxidica puede ventajosamente ser de 2 al 15 %, y más particularmente de 2,5 al 5%. Se pueden utilizar a este efecto, los productos conocidos en el comercio con el nombre de "TRITON-X-100", de la Sociedad Rohm & Haas, o incluso el "UCEPAL" de la Sociedad Química de Gerland.

Se puede, conforme a la invención, introducir en la mezcla, uno o varios agentes filmógenos complementarios. Se pueden utilizar a este efecto una polivinil-pirrolidona, por ejemplo, la conocida en el comercio con el nombre de PVP K 90 de la Sociedad General Anilin and Film Corporation, o un derivado de la celulosa, por ejemplo, el "METHOCEL" de la Sociedad Dow Chemical Company. La proporción de este agente filmógeno puede estar comprendida entre 0,2 y 10 % y más particularmente entre 1 a 6 % en peso de materia.



Con el fin de facilitar las operaciones textiles de los hilos, sobre todo las operaciones retorcido, se puede introducir en la mezcla, una proporción en general inferior al 4 % de ácido láctico.

5 Otra característica importante de la invención, consiste, al objeto de facilitar la adherencia de los hilos de vidrio con una resina que ellos deben reforzar, agregar a la mezcla un agente de enlace, en particular un silano bajo forma hidrolizada.

10 El silano introducido en la mezcla puede ser ventajosamente un metacriloxipropil-trietoxi-silano, en una proporción de 0,1 al 1,5 %, y más particularmente del 0,1 al 1 % en peso de la mezcla. El silano utilizado puede ser el conocido en el comercio con la denominación "SILANE A 15 174" de la Sociedad Unión Carbide. Para la dilución del silano en la mezcla, se puede introducir una proporción de acetona inferior al 5% en peso de la mezcla.

20 El pH de la mezcla se regula introduciendo según los casos un ácido orgánico tal como el ácido acético o el amoníaco.

Se dan a continuación ejemplo de composiciones de encolado según la invención.

C U A D R O



	% limite		% preferentes		Ejemp. 1	Ejempl.2	Ejem.3
		total		total:			
ARALDITE CY 280 O CT 200	0 a 7	1 a 7	<4	1,5	2,40		
ARALDITE CY 207	0 a 7		<4	4		2,85	2,85
RHOVOIOL 14/135 P	0 a 0,9	0,05	<0,5	0,1	0,15		
RHOVOIOL 4/125 P	0 a 2	2	<1	1	0,30	0,15	
RHOVINAL B	0 a 2		0,1 a 1				0,24
POLIESTER RHODESTER. 3099	0 a 4		< 2			0,66	0,66
PVP K 90 (polivi- nilo pirrolidona	0,2 a 10		1 a 6		1,90	2,25	2,25
SILANE A 174	0,1 a 1,5		0,1 a 1		0,50	0,30	0,30
UCEPAL 31 250	0 a 0,5		<0,3			0,11	0,1
ACIDO LÁCTICO	0 a 4		< 2		0,80		
ACETONA	0 a 5		< 2		1		
ACIDO ACÉTICO O AMONIACO	para regular el pH				para regular el pH		
AGUA DESINOIZADA	completan hasta 100		completan hasta 100		completan hasta 100	completan hasta 100	completan hasta 100



A continuación se dan las formas de preparación de los encolados de los ejemplos cuyas composiciones acaban de darse.

Encolaje del ejemplo 1 :

5 1a) - Dispersión - madre

- Se prepara una solución al 25 % de RHODOVIOL 4/125 P que contenga en seco 1/8 en peso de RHODOVIOL 4/125 P con relación a la resina epóxida de base.

10 - De la misma forma, se prepara una solución acuosa a 25 % de RHODOVIOL 14/135 P que contenga en seco 1/16 en peso de RHODOVIOL 14/135 P con relación a la resina epoxidica de base.

- Se mezclan estas dos soluciones y se le añade mediante agitación, la cantidad requerida de resina epoxidica.

15 - Se refina esta mezcla durante 30 minutos, mediante el paso a través de una bomba de engranajes, bajo una presión de treinta hectobars.

2a) - Encolaje

20 2.1 - Se diluye la dispersión madre con agua desionizada, en la relación de 1 a 3; se ajusta el pH alrededor de 3,5 por adición de una solución diluida de amoníaco.

2.2 - Se prepara una disolución al 2% de SILANO A 174 en agua, utilizando ácido acético para regular el pH hasta el valor 4.

25 2.3 - Se prepara una disolución acuosa de polivinilpirrolidona al 25 % del producto comercial PVP K 90 que representa 6,3 % del producto seco con relación a la resina epoxidica.

30 2.4 - Bajo agitación moderada, se mezclan ordenadamente las preparaciones precedentes.



2.5 - Se añade agua desionizada para obtener la dilución deseada, por ejemplo 4 a 4,5 % de extracto seco y se ajusta el pH con ácido acético o amoniaco al valor 3,6.

Encolaje del ejemplo 2 :

5 1 - Se prepara una solución acuosa al 25 % del alcohol polivinílico que contenga en seco 1/19 en peso de RHODOVIOL 4/125 P con relación a la resina epoxidica ARALDITE CY 207.

10 2 - Se prepara una solución acuosa de UCEPAL 31.250 al 10 %, que contenga 3,75 % de este producto con relación a la resina epoxidica.

3 - Se mezclan 1 y 2.

15 4 - Se calienta la mezcla de resinas ARALDITE CY 207 y RHODESTER 3.099 a 70º C. y se añade esta mezcla lentamente bajo fuerte agitación a la mezcla 3. La emulsión es muy viscosa.

5 - Se prepara una solución de polivinil-pirrolidona al 40 % de producto comercial que contenga un 15 % de producto seco con relación a la resina epoxidica y se agrega esta solución, agitando con rapidez, a la dispersión 4.

20 6 - Para disminuir la viscosidad, se diluye con agua fría de manera que la cantidad de agua en esta mezcla represente alrededor del 45 % de la cantidad de agua total necesaria.

25 7 - En una cantidad de agua desionizada que represente alrededor del 45 % de la cantidad total, se prepara la solución de SILANO A 174 al 0,6 % utilizando el ácido acético para regular el pH a 4.

30 8 - Se vierte la preparación del apartado 6 en la solución del apartado 7 agitando moderadamente y se le añade la cantidad de agua necesaria para obtener la dilución



deseada, por ejemplo del 4 al 4,5 % de extracto seco; con la ayuda del ácido acético o de amoníaco, se ajusta el pH al valor 4.

Encolaje del ejemplo 3 :

5 Se prepara una solución acuosa al 20 % de alcohol polivinílico eterificado que contenga en seco 1/12 en peso de RHOVINAL B con relación a la resina epoxídica ARALDITE CY 207.

10 Se procede a continuación según las etapas operatorias descritas en los apartados 2 a 8 del ejemplo precedente y en las mismas proporciones.

Las ventajas de los encolados según la invención son principalmente las siguientes:

15 Los encolados según la invención no contienen un endurecedor de la resina epoxídica, resulta entonces que se evita la reticulación de esta última y que la emulsión realizada es estable, lo que permite su almacenamiento y utilización industrial en buenas condiciones.

20 Después del secado subsiguiente, los hilos encolados con una emulsión realizada conforme a la invención quedan mucho más flexibles, se mojan más rápidamente y con más regularidad con las resinas de estratificación, principalmente epoxídica y poliésteres, que los hilos encolados con las composiciones de encolado conocidas.

25 El hilo encolado seco, es pues, más fácil de utilizar y se consigue un pequeño porcentaje de rotura de filamentos unitarios en el curso de las operaciones textiles, tales como el retorcido y el bobinado, lo que se traduce en una mejor resistencia mecánica de los estratificados obtenidos y una menor dispersión de los resultados.

30



Es posible, además, no depositar sobre el hilo más que un porcentaje de encolado de alrededor del 0,6 % o inferior, con relación al peso del hilo, mientras que la mayor parte de los hilos destinados a usos textiles precisan de un porcentaje de encolado superior al 1 %.

Los encolados, según la invención, favorecen además el pegado entre sí de los hilos que deben de constituir la mecha de estratificados para las operaciones de preparación de la cinta. Este resultado es particularmente ventajoso en ciertos dominios de utilización, como son el tejido, el moldeado por enrollamiento, etc.

A estas ventajas se suma el hecho de que, desde el punto de vista característico de los estratificados, se obtienen resultados comparables, si no mejores en ciertos casos, que los estratificados clásicos a base de refuerzos similares recubiertos de otros encolados o desencolados y tratados.

En el cuadro siguiente figuran resultados de resistencia a la rotura por flexión (expresados en hectobars, realizándose la prueba a flexión en el sentido longitudinal según la norma AFNOR NF T 51 001) en los dos casos siguientes:

- 1) Con un tejido realizado con un hilo que lleva un revestimiento según la invención.
- 2) Con un tejido realizado con un hilo que lleva un revestimiento conforme a los encolados clásicos y que contiene un vinil-trietoximetoxi-silano como agente de enlace.

C U A D R O



	estratificados	poliester
Acondicionamiento antes de la medida	1	2
88 horas a 20°C. y 60% de humedad relativa	49,1	31,1
1 hora en agua hirviendo	40,0	21,3

Estos resultados se han obtenido sobre un estratificado a base de resina poliester compuesta de poliester no saturado en solución en estireno "RHODESTER 1108", vendido por la firma Rhône-Poulenc + 2 % de peróxido de benzolilo). El porcentaje medio de resina utilizada, era del 37 %.

El tejido de refuerzo empleado era un tejido conocido de raso de 8, realizado con hilos continuos de un diámetro de 9 μ (micras) de vidrio E. Las condiciones de fabricación de este estratificado, fueron las siguientes :

- Condensación : 12 minutos a 105 grados centígrados
- Tratamiento posterior : 2 horas a 120 grados centígrados
- Espesor de estratificado : 3 milímetros.

Se hará notar que los hilos recubiertos de los encolados según la invención, pueden ser utilizados indistintamente como refuerzos de las resinas poliester o epoxídicas.

NOTA

La invención tiene por objeto:

- 1a) - "Procedimiento para la fabricación, revestimiento o encolado de filamentos de materias minerales termoplásticas", y más particularmente de vidrio, caracterizado porqué en una dispersión generalmente acuosa que comprende uno o varios compuesto químicos que poseen al menos un grupo epoxídico en presencia de alcohol poli-



vinílico parcialmente esterificado o etirificado que desempeña a la vez el papel de estabilizante de la dispersión y de agente filmógeno, y eventualmente, de un agente tensioactivo no iónico y un agente emulsionante.

- 5 2Q) - "Un procedimiento para la fabricación, revestimiento o encolado de filamentos de materias minerales termoplásticas", caracterizado porque comprende la aplicación sobre los filamentos que constituyen estos hilos, y en particular en el momento en que se les reúne, de un revestimiento o estuco
10 constituido por una dispersión acuosa que contiene el producto indicado en la reivindicación 18.
- 3Q) - "Procedimiento para la fabricación, revestimiento o encolado de filamentos de materias minerales termoplásticas", en particular de vidrio, según 1Q) de esta nota, caracterizado porque comprende principalmente las características
15 siguientes tomadas separadamente o en diversas combinaciones:
- a) porque se dispone de, uno o varios productos de condensación de la epíclorhidrina y de un polifenol.
 - b) porque comprende uno o varios productos de condensación
20 de la epíclorhidrina y del dimetil-difenilol-metano.
 - c) porque se disponen dos productos de condensación diferentes de la epíclorhidrina y del dimetil-difenilol-metano, estas diferencias provienen de un grado de polimerización más o menos grande que puede servir para ajustar las
25 cualidades del hilo.
 - d) porque la proporción de productos de condensación de la epíclorhidrina y del dimetil-difenilol-metano, es del 1 al 7 % en peso de la materia utilizada, y más particularmente del 1,5 al 4 % en peso.
 - e) porque los alcoholes polivinílicos utilizados tienen
30



- una viscosidad en una solución acuosa al 4% a 20 grados centígrados del orden de 25 a 400 centipoises, un índice de ester del orden de 20 a 140 y un grado de hidrolisis de 85 a 90 %.

5. f) porque la proporción de alcohol polivinílico en el enco-
lado, es del orden de 0,05 al 2 %, y más particularmente
de 0,1 al 1 % en peso de la mezcla.
- g) porque el agente tensio-activo no iónico introducido en
la mezcla se obtiene por acción del óxido de etileno
10 sobre los fenoles.
- h) porque la proporción en peso del agente tensio-activo
con relación a la resina epoxidica es del 2 al 15 % y
más particularmente del 2,5 al 5 %.
- i) porque se añaden a los compuestos químicos que poseen
15 al menos un grupo epoxidico, más particularmente a los
productos de condensación de la epiclorhidrina y de un
polifenol y sobre todo del dimetil-difenilol-metano,
una resina poliéster, especialmente una resina poliéster
saturada que permita una dispersión fácil en el agua.
- 20 j) porque se introducen en la mezcla uno o varios agentes
filmógenos complementarios.
- k) porque el agente filmógeno complementario introducido en
la materia de revestimiento es la polivinil-pirrolidona.
- l) porque el agente filmógeno complementario, es un derivado
25 de la celulosa.
- m) porque la proporción de agente filmógeno complementario
es de 0,2 al 10 % y más particularmente de 1 a 6 % en
peso de la materia.
- n) porque a fin de facilitar el retorcido de las fibras,
30 se introduce en la mezcla una proporción inferior al 4%



de ácido láctico.

- o) porque a fin de facilitar la adherencia de las fibras de vidrio con la resina que ellas deben reforzar, se agrega un silano bajo forma hidrolizada en la mezcla.
- 5 p) porque el silano introducido en la mezcla es el metacriloxi-propil-trietoxi-silano, en una proporción de 0,1 al 1,5 % y más particularmente del 0,1 al 1 %.
- q) porque se diluye el silano en la mezcla introduciendo una proporción de acetona inferior al 5 %.
- 10 r) porque el pH de la mezcla se regula introduciendo un ácido orgánico tal como el ácido acético o el amoniaco.
- 49) . Un procedimiento para la fabricación, revestimiento o encolado de filamentos de materias minerales termoplásticas, caracterizado porque sobre un elemento tal como el hilo, mecha o cinta, compuesto de una pluralidad de filamentos de vidrio lubricados contra la abrasión mutua y unidos en conjunto por un revestimiento o estuco que contiene uno o varios productos de condensación de la epíclorhidrina y del dimetil-difenilol-metano, así
- 15 como de un elemento filmógeno y un elemento estabilizante.
- 20 59) Un procedimiento para la fabricación, revestimiento o encolado de filamentos de materias minerales termoplásticas, caracterizado porque el elemento de la reivindicación 48 es un revestimiento o estuco cuyo elemento constitutivo, lleva además un silano.
- 25 60) "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION, REVESTIMIENTO O ENCOLADO DE FILAMENTOS DE MATERIAS MINERALES TERMOPLASTICAS" según queda descrito y reivindicado en
- 30 la precedente memoria y nota reivindicatoria que



contan de 15 páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 DIC. 1967

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

A handwritten signature or scribble in dark ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned below the company name.