

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Q.24707-SPAIN.

411221

F. C. 23-9-75

Int. Cl.:	C03C



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS DE CRISTAL

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para revestir una superficie vítrea con un compuesto hidrocarbilo metálico el cual, ulteriormente, puede utilizarse para catalizar la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado sobre el cristal o dejar que se oxida para

5.

**POOR
QUALITY**



formar una capa adherente de óxido metálico sobre el cristal.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para revestir un artículo de cristal, que comprende poner en contacto una superficie de cristal sustancialmente libre de humedad con un compuesto hidrocarbilo de un metal del Grupo IVA a VIII de la Tabla Periódica, aluminio, magnesio o zinc, bajo condiciones inertes.

5.

(Todas las referencias aquí hechas con respecto a la Tabla Periódica se dirigen a la versión de la Tabla Periódica de los Elementos impresa en el interior de la cubierta posterior de "Advanced Inorganic Chemistry" por F.A.Cotton y G Wilkinson, 2ª Edición, Interscience Publishers, 1966).

10.

Por el término "condiciones inertes" se quiere dar a entender condiciones bajo las cuales el compuesto hidrocarbilo utilizado es estable. En general, estas condiciones implican la ausencia de humedad, oxígeno y/u otras impurezas reactivas, que pueden estar presentes en el ambiente en el cual se lleva a cabo la reacción o que pueden estar asociadas con la superficie a tratar. Por ejemplo, en el caso de hidrocarbilos de metales de transición, por ejemplo tetra(π -alilo) de zirconio, no deben estar presentes humedad ni oxígeno; pero en el caso de ciertos hidrocarbilos de magnesio solamente es necesario que no esté presente la humedad.

15.

20.

Dentro del término "cristal" se desea incluir cualquier material silíceo que ha sido sometido a fusión y ulterior enfriamiento para dar un producto rígido no cristalino. Los cristales adecuados incluyen los cristales de sosa, borosilicato, alúmina-silicato y alúmina-borosilicato. Ejemplos específicos de cristales adecuados incluyen aquellos denominados generalmente como tipos "E", "A", "S" y "C".

25.

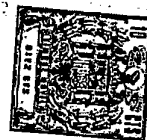
30.



- La "superficie de cristal" puede constituir la superficie de cualquier artículo de cristal que ha sido solidificado desde un fundido en alguna etapa de su producción. Estos artículos pueden incluir fibras o filamentos de vidrio, placas, láminas e incluso cristal en forma particulada, especialmente con un tamaño de partícula superior a 300 micras. El artículo de cristal puede comprender también un artículo vítrio de componentes múltiples, por ejemplo, un artículo tejido o tejido por punto a partir de fibras de vidrio.
- 5.
10. De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para revestir un artículo de cristal con un polímero o copolímero de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, en cuyo proceso la superficie de cristal sustancialmente libre de humedad se pone en contacto, bajo condiciones inertes, con un monómero o monómeros etilénicamente insaturados y un compuesto hidrocarbilo de un metal del Grupo IVA a VIA de la Tabla Periódica de los Elementos, siendo dicho compuesto uno en el cual por lo menos dos grupos hidrocarbilo estén unidos al metal y que es capaz de actuar como catalizador para la polimerización y/o copolimerización de dicho monómero o monómeros.
- 15.
20. Según un segundo aspecto de esta invención, se pone una superficie vítrea en contacto con un compuesto hidrocarbilo de un metal del Grupo IVA a VIII de la Tabla Periódica, aluminio, magnesio o zinc, y a continuación se expone a la atmósfera para producir una capa que contiene el óxido metálico adecuado sobre la superficie del artículo.
- 25.
30. Por razones de conveniencia, los revestimientos ultimamente mencionados se denominarán aquí como "revestimientos de óxidos metálicos", pero podrá apreciarse que estos re-

411221

- 4 -



vestimientos pueden contener también menores proporciones de otros compuestos metálicos, tales como carbonatos, hidróxidos e incluso nitruros.

5. Por el término "compuesto hidrocarbilo" se quiere dar a entender un compuesto organometálico de uno de los metales anteriormente citados que poseen como mínimo un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido enlazado al metal mediante un enlace carbono-metal. El compuesto puede contener también otros ligandos incidentales unidos al metal para satisfacer su valencia y necesidades de coordinación.

10. En el caso de los compuestos hidrocarbilo de los metales del Grupo IVA a VIA adecuados para utilizarse en el aspecto de la invención mencionado en primer lugar, los compuestos especialmente adecuados son aquellos que pueden estar representados por la fórmula general:

15.



20. en la que M es un metal de transición del Grupo IVA a VIA de la Tabla Periódica de los Elementos, R es un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, L representa cualquier otro ligando incidental que está unido al metal M, m y p son enteros, teniendo m un valor desde 2 a la valencia más elevada del metal M y teniendo p un valor desde 0 hasta un valor inferior en dos unidades a la valencia del metal M.

25. Los grupos hidrocarburo adecuados R incluyen grupos alquilo y alquénilo (incluyendo grupos π -alquénilo tales como π -alilo) y derivados sustituidos de los mismos. Ejemplos de complejos de metales de transición incluyen tetraquis(π -alil)zirconio o hafnio, tris(π -alil)cromo, tetraquis(π -metalil)zirconio o hafnio, tris(π -metalil)cromo y tris(π -alil)cromo.



bromuro de zirconio.

Una clase preferida de complejos de metales de transición, orgánicos, muchos de los cuales son particularmente útiles como iniciadores de la polimerización, son aquellos en los cuales algunos o todos los grupos o ligandos R son grupos alquilo sustituidos de fórmula general:



unidos al metal de transición a través del átomo de carbono como ya se ha indicado. En esta fórmula general, Y puede representar un átomo o grupo capaz de interacción con los orbitales d vacantes del metal M. Preferiblemente, todos los grupos R tienen esta fórmula, si bien es posible, para algunos de ellos, comprender otros grupos hidrocarburo.

Los grupos sustituyentes Y adecuados incluyen grupos aromáticos y poliaromáticos, tal como fenilo y naftilo, que dan lugar, en la fórmula (2) anterior, a los ligandos aralquilo, bencilo y 1-metileno-1-naftilo) y derivados sustituidos en el anillo de los mismos, por ejemplo p-metilbencilo.

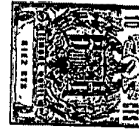
Y puede ser también un grupo cicloalqueno, tal como un grupo ciclooctenilo.

Y puede comprender también un grupo de fórmula general:



en la que Z representa silicio, germanio, estaño o plomo, y R' representa un grupo hidrocarburo o hidrógeno; pero con preferencia es un grupo alquilo.

Ejemplos de esta clase preferida de complejos de metales de transición, incluyen tetra(bencil)zirconio y tetra(bencil)titanio, cloruro de tris(bencil)zirconio, tetra(bencil)zirconio.



(p-metilbencil)zirconio, tetraquis(1-metileno-1-naftil)zirconio y -titanio, y tetraquis(trimetilsililmetil)zirconio.

5. Al objeto de satisfacer la valencia y necesidades de coordinación del metal, pueden estar presentes en el compuesto ligandos incidentales L. Ejemplos de tales ligandos incluyen los haluros, en especial el cloruro y el bromuro; carboxilatos, por ejemplo acetatos; alcóxido y fluoralcóxido y grupos dialquil y diarilamino.

10. Los compuestos hidrocarbilo que contienen dos o más metales de transición en la molécula no están excluidos de esta invención, si bien la invención se describirá y ejemplificará con respecto a los compuestos mono-metálicos.

15. Los compuestos hidrocarbilo del Grupo IVA a VIII útiles en el segundo aspecto de la invención, pueden ser también de fórmula general (1) anteriormente indicada, con la excepción de que m puede tener un valor desde 1 a la valencia más elevada del metal.

Los compuestos de hidrocarbilo de aluminio, adecuados, incluyen compuestos de fórmula general:

20.
$$Al_2R_nX_{6-n}$$

en la que R es un grupo hidrocarburo, como antes se ha indicado, en especial un grupo alquilo inferior, X es haluro o alcoxi y n es un entero de 0 a 6. Ejemplos de tales compuestos son los haluros de trimetil, trietil y tripropil aluminio, haluros de dietil aluminio, dihaluros de monoetil aluminio y los denominados sesquihaluros en donde n = 3.

25.

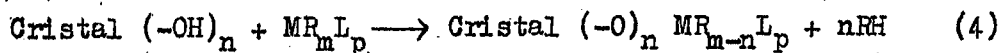
Los compuestos de hidrocarbilo de magnesio que pueden ser empleados incluyen los denominados reactivos de Grignard tales como bromuro de metilmagnesio y compuestos dialquílicos o dialcarílicos, tales como divinil y dimetilmagnesio.

30.



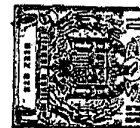
Los compuestos de hidrocarbilo de zinc que pueden ser empleados, incluyen alquilos y arilos de zinc, tales como dimetil-zinc y dietil-zinc, así como los compuestos en los cuales solamente una valencia del átomo de zinc está ocupada por un grupo hidrocarburo, estando ocupada la otra valencia por otro grupo monovalente, por ejemplo, un halógeno.

Se cree, sin prejuicio alguno para la presente invención, que el compuesto de hidrocarbilo metálico reacciona químicamente con uno o más de los grupos hidroxilo (-OH) que se consideran en general como hermeticamente enlazados a la superficie de cristal. Estos grupos -OH tienen una función acídica, es decir, el átomo de hidrógeno es capaz de actuar como un protón. La reacción postulada entre estos grupos y el compuesto hidrocarbilo puede representarse mediante la siguiente ecuación general:



en donde M, R, L, m y p se definen como anteriormente y "Cristal $(-\text{OH})_n$ " representa una superficie de cristal que tiene n grupos -OH reaccionables unidos a la misma. En esta Memoria, el término "grupos -OH reaccionables" significa aquellos grupos -OH, sobre una determinada superficie de cristal, que entran en la reacción anterior, causando el desplazamiento de uno o más grupos hidrocarbilo R con la liberación de una cantidad correspondiente de hidrocarburo libre RH.

El número de grupos -OH reaccionables, sobre una superficie de cristal determinada, dependerá de la naturaleza y del estado del cristal y del compuesto hidrocarbilo particular empleado; pero este número puede determinarse fácilmente para una muestra dada de cristal bien (1) tratando la muestra con



- un exceso del compuesto de hidrocarbilo de metal de transición, apropiado, y determinando la cantidad de hidrocarburo libre liberado, o bien (2) "valorando" una muestra del cristal con una solución del compuesto hidrocarbilo (que generalmente experimentará un cambio de color tras la reacción con los grupos -OH) y determinando visualmente una vez que han reaccionado todos los grupos reaccionables.
- 5.
- Como ya se ha mencionado, la superficie de cristal debe estar libre, o por lo menos practicamente libre, de agua molecular adsorbida, ya que este agua destruiría simplemente al compuesto hidrocarbilo. La eliminación de la humedad puede conseguirse sometiendo el cristal a un simple tratamiento térmico (por ejemplo por calentamiento a una temperatura de 150 a 850°C) o refluendo el cristal con un disolvente adecuado (por ejemplo xileno) y separando azeotropicamente la humedad adsorbida.
- 10.
- 15.
- Dentro del alcance de esta invención, se encuentra la separación de la humedad de la superficie de cristal, mediante tratamiento de esta última con un exceso del compuesto de hidrocarbilo metálico. Sin embargo, cuando el compuesto hidrocarbilo no es uno del Grupo IVA a VIA, es preferible que se lave cualquier compuesto en exceso de la superficie de cristal antes de llevar a cabo cualquier reacción ulterior con dicho compuesto antes de la polimerización.
- 20.
- 25.
- Cuando se emplea el método ultimamente mencionado, para separar la humedad superficial, se descompondrá parte del compuesto organometálico, dando lugar a una capa fuertemente unida del óxido metálico apropiado. En algunos casos, por ejemplo, cuando se producen de este modo capas de óxido, tales como zirconia (por ejemplo a partir de tetra(π-alil)zirconio)
- 30.



- ó alúmina (por ejemplo a partir de triálquilaluminio), pueden proporcionar un pretratamiento conveniente de la superficie de cristal para la práctica de esta invención, puesto que dichas capas comprenden generalmente una capa superficial de grupos hidroxilo acídicos que son adecuados para la reacción con un compuesto hidrocarbilo adicional, de acuerdo con la ecuación (4) anterior.
- 5.
- Alternativamente, deben tomarse precauciones durante la producción del cristal, para evitar que entre en contacto con la humedad después del enfriamiento desde el estado fundido, antes de que se ponga en contacto con el compuesto hidrocarbilo. Este procedimiento es aplicable en especial al revestimiento de fibra de vidrio mediante el proceso de esta invención, ya que las fibras de vidrio pueden estirarse fácilmente a partir de un fundido, en una atmósfera controlada.
- 10.
- Podrá apreciarse que el cristal y el compuesto hidrocarbilo y, en el caso del primer aspecto de la invención, el monómero, deben ponerse en contacto bajo condiciones libres de humedad y oxígeno, ya que los compuestos de hidrocarbilo de metales de transición son sensibles al oxígeno y a la humedad.
- 15.
- Igualmente, se podrá apreciar que muchos de los compuestos de hidrocarbilo de metales de transición son termicamente sensibles, de modo que deben tomarse las debidas precauciones para evitar una descomposición térmica prematura del compuesto.
- 20.
- Esto puede efectuarse convenientemente llevando a cabo la reacción bajo una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno o, si es apropiado, polimerizando uno o más de los monómeros. Es preferible también efectuar el proceso en aparatos y disolventes que hayan sido cuidadosamente liberados de las impurezas, tales como oxígeno, agua y otras sustancias que reaccionarían de otro
- 25.
- 30.



modo con el compuesto hidrocarbilo.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que se pueden polimerizar o copolimerizar y que forman un revestimiento sobre una superficie de cristal mediante el empleo

5. del procedimiento de esta invención, incluyen: etileno, propileno, hexeno, 4-metil-penteno-1, butadieno, isopreno y estireno, y ciertos monómeros vinílicos, por ejemplo cloruro de vinilo, y copolímeros de dos o más de dichos monómeros. Podrá apreciarse que no todos estos monómeros o combinación de monó-
10. meros pueden polimerizarse por todos los compuestos hidrocarbilos de metales del Grupo IVA a VIA, pero los mejores compuestos para cualquier monómero en particular o para cualquier combinación particular de monómeros, pueden determinarse mediante simple experimentación. Sin embargo, puede mencionarse
15. que los hidrocarbilos de los metales del Grupo IVA han resultado ser particularmente eficaces.

- La polimerización puede realizarse en fase gaseosa o en fase líquida. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, es preferible que el monómero se utilice en forma líquida y, por consiguiente, en el caso de que no se encuentre
20. en forma líquida bajo las condiciones de polimerización, es preferible disolverlo en un disolvente adecuado. Ejemplos de disolventes apropiados son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo pentano, hexano, heptano, EC. 180,
25. decalina, benceno, tolueno o mezclas de los anteriores.

- En la polimerización según la invención, pueden emplearse agentes de transferencia de cadenas. Para esta finalidad, puede utilizarse convenientemente el hidrógeno. Sin embargo, pueden emplearse también ciertos disolventes como agentes transferidores de cadenas.
- 30.



Las polimerizaciones pueden efectuarse en una amplia gama de temperaturas y presiones, por ejemplo de 0 a 200°C y a presiones de 0,1 a 300 kg/cm². No obstante, se prefieren las temperaturas de 15 a 100°C y las presiones de 1 a 30 kg/cm².

5. Aunque cae dentro del alcance del primer aspecto de esta invención el poner en contacto todos los componentes, es decir cristal, compuesto hidrocarbilo y monómero o monómeros, de forma simultánea, es más preferible que la superficie de cristal se trate primeramente con el compuesto hidrocarbilo y la superficie de cristal revestida, así producida, se pone en contacto a continuación con el monómero o monómeros.
10. Se cree que ésto facilita la adhesión entre el compuesto hidrocarbilo y la superficie de cristal y así, finalmente, se realiza la adhesión entre el polímero u óxido metálico y la superficie de cristal.
15. Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de esta invención, se proporciona un artículo de cristal (como antes se ha definido) que tiene, unido a la superficie del mismo, un compuesto hidrocarbilo de un metal de transición del Grupo IVA a VIA de la Tabla Periódica, teniendo dicho compuesto unido por lo menos un ligando hidrocarburo enlazado al metal de transición y siendo capaz de actuar como catalizador para la polimerización o copolimerización de un monómero o monómeros etilénicamente insaturados.
20. El compuesto de hidrocarbilo metálico puede aplicarse al cristal mediante diversos medios, pero se aplica preferiblemente en una solución en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, EC.180 y decalina, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, o mezclas de dichos disolventes. Puede
- 25.
- 30.



ser conveniente utilizar el mismo disolvente para aplicar el compuesto hidrocarburo y para la ulterior reacción de polimerización, si es que aplica.

5. La solución puede ponerse en contacto con el cristal sumergiendo este último en la solución o aplicando la solución a la superficie del cristal, por ejemplo por medio de un chorro, pulverización o rodillo de revestimiento o pasando la fibra a través de un recipiente de la solución. El cristal y la solución deben permanecer en contacto durante un tiempo suficiente para permitir que el compuesto de hidrocarbilo reaccione con los grupos hidroxilo unidos al cristal de acuerdo con la ecuación (4) anterior. Sin embargo, y hablando en términos generales, esta reacción tiene lugar casi instantáneamente, pero, en cualquier caso, en el espacio de unos cuantos minutos.

10. Como ya se ha establecido, la mayoría de los compuestos de hidrocarbilo de metales de transición son inestables a temperaturas elevadas siendo estables solamente, en algunos casos, a temperaturas inferiores a 0°C. Sin embargo, tanto su estabilidad como su actividad de polimerización pueden incrementarse como resultado de la reacción con una superficie de cristal. De este modo, resulta esencial que la temperatura de los componentes se mantenga por debajo de la temperatura de descomposición del compuesto hidrocarbilo, por lo menos hasta que se presente una oportunidad de reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie de cristal.

15. Un método especialmente útil mediante el cual puede aplicarse el compuesto de hidrocarbilo a una fibra de vidrio, comprende pasar la fibra a través de un orificio y alimentar una solución de compuesto de hidrocarbilo, en un disolvente adecuado, al hueco existente entre la fibra y el orificio, para



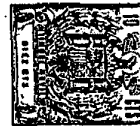
que se forme una película delgada de la solución alrededor de la fibra a medida que ésta pasa a través del orificio.

5. La fibra puede pasar entonces a través de un recipiente que contiene el monómero o monómeros a polimerizar, o puede exponerse a la atmósfera en el caso de que solamente se desee oxidar al compuesto hidrocarbilo.

10. El monómero o mezcla de monómeros, puede encontrarse en forma líquida o gaseosa. Sin embargo, en una forma preferida del presente procedimiento, se suministra monómero gaseoso a una cámara vertical a través de la cual puede extraerse la fibra revestida con catalizador y enrollarse a continuación, bien en el exterior o bien en el interior de la cámara. Debe observarse que la reacción de polimerización no tiene lugar necesariamente en fase gaseosa, ya que puede tener lugar en la película de disolvente sobre la fibra, incluso en el caso de que el monómero se suministre en forma gaseosa.

15. Este método puede utilizarse con éxito para el revestimiento continuo de fibra de vidrio recientemente hilada. Pueden conseguirse, en la práctica de cualquiera de los procesos de polimerización o de revestimiento de óxido, velocidades de enrollamiento de hasta 20 metros/segundo, o más.

20. Aunque el aspecto de revestimiento con polímero de esta invención se ha descrito con respecto al compuesto de hidrocarbilo de metal de transición unido a la superficie de cristal que actúa como único catalizador de la polimerización, es posible añadir un catalizador adicional a la mezcla de reacción al objeto de realzar la cantidad de polímero producido.
25. Puede emplearse cualquier catalizador adecuado, pero con preferencia el catalizador adicional comprende el mismo u otro compuesto hidrocarbilo de metal de transición, que puede estar
- 30.

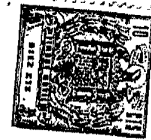


presente en la mezcla de reacción como una simple solución en un disolvente orgánico o puede estar soportado en una matriz inorgánica inerte, como se describe y reivindica en nuestras solicitudes de patente copendientes Nos. 40.416/69 y 40.417/69.

5. El espesor de los revestimientos poliméricos que puede aplicarse a la superficie de cristal de este procedimiento, puede variar en una gama considerable y dependerá de la forma del artículo de cristal, de si la reacción se efectúa discontinua o continuamente (por ejemplo sobre una fibra de vidrio en movimiento) y de si la polimerización se inicia totalmente por un compuesto hidrocarbilo soportado sobre la superficie de cristal o si se añade un catalizador adicional a la mezcla de reacción. Por ejemplo, pueden producirse revestimientos de polietileno con un espesor comprendido entre 50 y 1000 Å, sobre una fibra de vidrio que se mueve rápidamente, mientras que pueden producirse revestimientos de polietileno que tienen un peso de varias veces el peso del sustrato de cristal, empleando una polimerización discontinua con catalizador de polimerización adicional al soportado sobre la superficie de cristal.
- 10.
- 15.
- 20.

Los revestimientos de óxido metálico producidos cuando el compuesto hidrocarbilo se deja oxidar, pueden variar también considerablemente de espesor pero, en general, tendrán un espesor del orden de 10 a 5000 Å.

25. Los artículos de cristal revestidos producidos mediante el procedimiento de esta invención, poseen varias ventajas en comparación con los artículos equivalentes no revestidos o, en algunos casos, en comparación con artículos equivalentes que poseen revestimientos similares producidos por otros procesos; por ejemplo mediante revestimiento en fundido
- 30.



411221

con un termoplástico.

Por ejemplo, los presentes artículos revestidos con polímeros poseen en general una capacidad de unión mejorada, una resistencia a la humedad mejorada y una retención de tintes mejorada.

5.

La primera propiedad mencionada es de particular importancia en el caso de que los artículos revestidos, normalmente en forma de fibras o partículas, hayan de ser incorporados como refuerzos en matrices termoplásticas, termoendurecibles e inorgánicas. Esto puede conseguirse convenientemente en el caso de termoplásticos, en especial poliolefinas, incorporando las fibras de vidrio revestidas en un polvo de moldeo.

10.

Los artículos de cristal revestidos con óxidos metálicos, de acuerdo con el presente procedimiento, poseen también una capacidad de unión o aglomeración mejorada y, en adición, poseen una resistencia a los álcalis mejorada. Esta última propiedad es de importancia en el caso de que los artículos hayan de incluirse en matrices inorgánicas, tal como hormigón, en donde los refuerzos de cristal sin revestir, por ejemplo fibra de vidrio, son atacados probablemente por el ambiente alcalino.

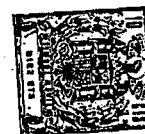
15.

20.

Las fibras de vidrio comercialmente disponibles se tratan generalmente con los denominados "aprestos" después de la hilatura, y éstos pueden interferir con el proceso de esta invención. De este modo, es preferible eliminar cualquier apresto o similar de la fibra antes de someterla al presente procedimiento.

25.

La invención se ilustrará por los siguientes ejemplos:



EXPERIMENTOS DISCONTINUOS

411221

Ejemplo 1

5. Se funden piedras de vidrio "E" a 1450°C y se hila a 1350°C a través de una boquilla de platino de un solo agujero, para dar una fibra de vidrio de un diámetro medio de 10 micras. La fibra resultante (50 g) se corta en longitudes de 12,7 mm, se coloca en un recipiente de reacción de cuarzo y se calienta a unos 650°C bajo una corriente de nitrógeno seco.
10. El recipiente y el contenido se enfrían a temperatura ambiente y la fibra incolora se trata con tolueno seco, desoxygenado (150 ml), que previamente había sido valorado con tetra(κ -alil)zirconio hasta permanecer un color rosa permanente, eliminando de este modo cualquier humedad u otras impurezas reactivas.
15. Al recipiente de reacción, se añade lentamente, con fuerte agitación, una solución diluida de tetra(κ -alil)zirconio en tolueno, para dispersar el compuesto de zirconio por todo el medio de reacción hasta obtener de nuevo, en el licor sobrenadante, un color rosa permanente. El cristal absorbido
20. aproximadamente 0,06 mM de tetra(κ -alil)zirconio, adquiriendo el cristal un color amarillo pálido.
25. La fibra se transfiere, bajo nitrógeno, a un autoclave de 1 litro y se añade tolueno purificado (200 ml). Se cierra el autoclave y se presuriza con hidrógeno (10,5 kg/cm²) y etileno (10,5 kg/cm²) a 80°C. Se observan una pequeña exotermia y una caída de presión. Después de $\frac{1}{2}$ hora, se ventila el autoclave y la fibra de cristal ahora incolora se lava con tolueno.
30. Se estudiaron muestras de las fibras revestidas como después del tratamiento con el tetra(κ -alil)zirconio como des-



pués de la exposición a la atmósfera y después de la reacción de polimerización, efectuándose fotomicrografías Stereoscan. En ambos casos, fué evidente la presencia de material aglomerado o unido con la superficie de cristal.

5.

Una muestra de las fibras revestidas con polímero fué pirolizada por calentamiento a una temperatura superior a 500°C y los productos de descomposición fueron examinados por análisis espectrométrico de masas (MS9) y se observaron máximos en 27, 29, 55, 57, 81, 95 y 109, característicos de la fragmentación del polietileno descompuesto.

10.

El análisis I.R. indicó también la presencia de polietileno y el análisis térmico diferencial produjo un máximo exotérmico a 130-133°C, que confirmaba la presencia del llamado polietileno de alta densidad.

15.

Ejemplo 2

Filamentos hilados de vidrio "E" (80 g) obtenidos en la forma descrita en el ejemplo 1, se calientan a 400°C en un autoclave, durante 3 horas, bajo nitrógeno. Tras enfriar, se añade tolueno seco libre de oxígeno (500 ml) seguido por 0,15 mM de tetra(π-alil)zirconio en tolueno. El autoclave se calienta y agita a 80°C y se presuriza a 21 kg/cm² con una mezcla 1/1 de hidrógeno y etileno. Se observan una exotermia y una caída de presión. La presión se mantiene reponiéndola con etileno y la reacción se continúa durante ½ hora. El autoclave y el contenido se dejan enfriar a temperatura ambiente, durante la noche.

20.

25.

El análisis de combustión de una muestra del hilo de fibra revestido con polímero, proporciona cifras de 1,75 % de C y 0,27 % de H₂. Esto era equivalente a un revestimiento de polietileno que tenía una relación de polietileno/cristal

30.

411221



de 2/98 en peso.

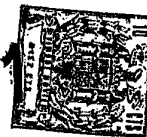
El prensado en caliente de las fibras revestidas, produjo una madeja coherente, lo cual demuestra la buena adhesión entre las fibras individuales.

5. Ejemplos 3 a 7

En estos ejemplos, se utiliza la técnica general del ejemplo 1 con la excepción de que la fibra de vidrio se coloca directamente en el autoclave y se añade un exceso de compuesto hidrocarbilo, calculado a partir de la cantidad necesaria para reaccionar con los grupos hidroxilo disponibles del cristal en el ejemplo 1. En particular, debe observarse que el cristal no fué presecado por calor. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1. En cada caso, el disolvente era tolueno (500 ml).

T A B L A 1

Ejemplo	Peso de cristal (g)	Catalizador (mM)	Mezcla monómera gaseosa	Temp. (°C)	Presión (kg/cm ²)	Tiempo (hrs)	Poli- etileno (% en peso)
3	76	Zr(Bencilo) ₄ (0,65)	C ₂ H ₄ /H ₂ 1/1	80	20	1,5	4,7
4	30	Zr(Bencilo) ₄ (0,25)	C ₂ H ₄	80	20	0,25	1,6
5	22	Zr(Alilo) ₄ (0,18)	C ₂ H ₄	20	1,0	5,0	0,22
6	36	Zr(Bencilo) ₄ (0,28)	C ₂ H ₄	20	2,0	0,6	0,3
7	30	Zr(Bencilo) ₄ (0,24) + 1,12 mM soportado sobre Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	80	20	0,3	39,7



EXPERIMENTOS DE REVESTIMIENTO CONTINUO

Aparato

El aparato empleado se muestra en el dibujo adjunto, el cual es una sección esquemática en alzado.

5. El aparato comprende una serie de cinco cámaras 1-5 interconectadas por cuatro casquillos o manguitos de politetrafluoretileno 6-9, dotados cada uno de ellos con un taldro estrecho 10, a través de los cuales pasa una fibra de vidrio 11 desde el crisol 12 por vía de un casquillo o boquilla de platino 12A hasta una rueda de bobinado 13.

10. El material bruto de vidrio se funde en el crisol 12 extrayéndose el fundido a través de la boquilla 12A y pasando inmediatamente a la cámara 1, la cual es suministrada con una atmósfera de nitrógeno por la línea de suministro 14.

15. La fibra pasa entonces a través del casquillo 6 a cuya parte superior se alimenta una solución de un catalizador apropiado desde una jeringa (no mostrada) por vía del tubo 15. La fibra pasa a través de una gota de solución catalítica que forma una película de solución catalítica sobre la superficie de la fibra.

20. La fibra revestida con catalizador 16 pasa al interior de la cámara 2, a la cual se suministra nitrógeno a través de la entrada 17 y de la cual se extrae gas a través del conducto 18, con el fin de mantener la cámara 2 a una presión ligeramente inferior a la atmosférica.

25. La fibra pasa entonces a través del casquillo 7 al interior de la cámara 3, la cual es alargada con respecto a la dirección de transporte de la fibra, y que se suministra con el monómero apropiado, en forma gaseosa, por la línea 19.

30. En esta cámara, el monómero polimeriza, mediante el cataliza-



dor, sobre la fibra.

5. La fibra revestida con polímero 20 pasa a través del casquillo 8 al interior de la cámara 4 la cual, al igual que la cámara 2, se mantiene a una presión inferior a la atmosférica por extracción de los gases agotados por el conducto 21 y suministro de nitrógeno por la línea 22. De este modo, cualquier fuga de monómero a través de los casquillos 7 u 8 al interior de las cámaras 2 ó 4, es diluido así con el nitrógeno y extraído.

10. La fibra revestida 20 pasa a través del casquillo 9 al interior de la cámara 5 la cual es también suministrada con nitrógeno por la línea 23, que impulsa al nitrógeno alrededor del casquillo 9 para reducir al mínimo la cantidad de oxígeno que penetra en el aparato por vía de la cámara 4.

15. La cámara 5 está abierta en la parte inferior y la fibra revestida con polímero 20 se bobina sobre la rueda 13.

Ejemplos 8 a 16

20. Se colocan piedras de cristal "E" en el crisol 12 y se calienta a 1450°C para fundir el cristal. El fundido se mantiene a esta temperatura durante 2 horas y se enfría entonces a 1350°C, a cuya temperatura se extrae un filamento de cristal simple desde un solo agujero de un casquillo de platino 12A, se conduce a través del aparato y se bobina en la rueda 13, siendo el espesor de la fibra del orden de 10 a 50 micras, en función de las condiciones de operación. Aunque estos experimentos se describen con referencia a la hilatura de un solo filamento, podrá apreciarse que el proceso puede aplicarse a la hilatura de filamentos múltiples.

25. El catalizador adecuado, disuelto en tolueno purificado, se alimenta a la tubería de suministro 15 a una velo-

30.

411221



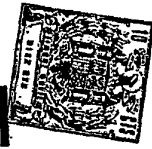
cidad comprendida entre 0,1 y 0,5 ml/minuto, y la fibra corre a través del aparato a velocidades comprendidas entre 0,8 y 22 m/segundo. Los catalizadores empleados en estos ejemplos se designan de acuerdo con las siguientes claves:

- 5. A tetra(π -alil)zirconio
- B tetrabencilzirconio
- C tetra(trimetilsililmetil)zirconio
- D tetra(π -alil)zirconio soportado sobre Al_2O_3
- E tetrabencilzirconio soportado sobre Al_2O_3

10. En el caso de los catalizadores D y E anteriores, el compuesto hidrocarbilo se añade a una suspensión en tolueno de una γ -alúmina de elevada pureza que había sido liberada de agua por calentamiento a 600°C, durante 2 horas, bajo vacío. La suspensión de alúmina y compuesto hidrocarbilo se somete entonces a dispersión ultrasónica, durante 2 horas, antes de alimentarse a la tubería de suministro 15. En la cámara 3, se suministra, a presión y temperatura atmosférica, durante estos experimentos, etileno desoxigenado y seco (ejemplo 8 a 13) o propileno desoxigenado y seco (ejemplo 16).

20. En los ejemplos 14 y 15 se hizo circular aire a través de la cámara 3, oxidando de este modo el compuesto hidrocarbilo adherido a la fibra de vidrio.

Los resultados se indican en la siguiente Tabla 2.



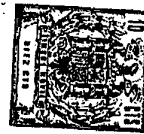
T A B L A 12

Ejem- plo	Catali- zador	Concentra- ción de catalizador (mM/ml)	Velocidad de sumi- nistro de cataliza- dor (ml/minuto)	Velo- cidad de la fibra (M/seg)	Diáme- tro de la fi- bra (μ)	Espesor del po- límico (\AA)	Resisten- cia adhe- siva al corte ² (MN/m ²) ²
8	A	0,33	0,2	0,8	51	1000	-
9	A	0,33	0,2	6,4	27	230	8,3
10	B	0,05	0,2	6,4	20	205	5,0
11	E	0,03	0,1	6,0	17	60	6,2
12	E	0,03	0,1	22,0	10	80	5,3
13	C	0,04	0,2	6,0	19	54	5,7
14	A	0,33	0,2	0,8	50	-	5,9
15	A	0,50	0,5	8,0	21	-	6,4
16	B	0,05	0,1	19,0	18	75	4,2

² Determinada como se describe a continuación.

ENSAYO CON RESPECTO A LA CAPACIDAD DE UNION (Resistencia ad-
hesiva al corte).

Se colocan 2 alambres de acero inoxidable (de 150
micras aproximadamente de diámetro) separados y paralelos entre
sí, estando situado uno de ellos verticalmente por encima del



otro. Se toma de la muestra de fibra a ensayar un solo monofilamento y se coloca entre los alambres, en ángulos rectos con respecto a sus ejes longitudinales. Los alambres se mueven entonces conjuntamente hasta que el monofilamento es empotrado entre los mismos. Se esparce sobre los alambres una pequeña cantidad de polietileno en polvo en puntos próximos al monofilamento y se hace pasar una corriente eléctrica a través de los alambres (0,6 amperios) para calentarlos a una temperatura en la cual el polietileno se funde fluyendo alrededor de los alambres y monofilamento en su área de intersección. A continuación, se dejan enfriar los alambres y el polietileno, produciendo de este modo una muestra de monofilamento empotrado en una matriz de polietileno.

5.

10.

15.

La muestra empotrada así producida se monta en un retenedor adecuado y se mide el diámetro del filamento (d) y la longitud de empotración (l) empleando un microscopio ocular para hilos.

20.

La muestra se sujeta entonces en un tensómetro Instron y se aplica tensión entre el filamento y la matriz hasta que la unión filamento/matriz se rompe, tal y como se muestra por una discontinuidad en la curva carga/alargamiento. Se lee la carga aplicada (S) en este punto.

25.

La resistencia adhesiva al corte (A) de la unión entre la fibra y la matriz, se calcula entonces a partir de la siguiente fórmula:

$$A = S/\pi dl$$

Se realizaron diversos ensayos sobre cada muestra, anotándose los resultados en promedio.

Las resistencias adhesivas al corte para la fibra de



5. vidrio virgen "E" y para la fibra de vidrio "E" que habían sido revestidas en fundido con polietileno, fueron determinadas mediante el procedimiento antes indicado. Estas resistencias fueron de 1,4 y 3,8 MN/m², respectivamente, lo cual demuestra la mejora obtenida en la capacidad de unión de las fibras revestidas mediante el presente procedimiento.

ENSAYO DE LA RETENCION DE TINTES

10. Muestras de fibra de vidrio virgen "E", fibra revestida con polietileno. (producida como se ha descrito en el ejemplo 9) y fibra revestida con óxido (ejemplo 14) se sumergieron en una solución acuosa de un tinte de dispersión azul (1,4-dimetilaminoantraquinona) conteniendo un agente de superficie activa. Las soluciones fueron calentadas entonces a 95°C manteniéndose a esta temperatura durante 4 horas.

15. Tras extraer las muestras de la solución y lavarlas, las muestras revestidas estaban teñidas de azul, pero la muestra de vidrio virgen permanecía incolora.

RESISTENCIA A LOS ALCALIS

20. Muestras de fibras de vidrio virgen "E" y fibras similares revestidas mediante el presente procedimiento (como en el ejemplo 10) fueron sumergidas en una solución de hidróxido sódico 1N, durante 1½ hora, a 100°C. Transcurrido este tiempo, se extrajeron las fibras, se lavaron con agua y se secaron en acetona. Los diámetros de las fibras fueron medidos antes y después, siendo indicativo la disminución del diámetro del grado de ataque alcalino del vidrio. Los resultados se indican en la siguiente Tabla 3.
- 25.



TABLA 3 411221

Fibra	Disminución de diámetro (%)
Vidrio virgen	62
Revestido con PE (Ejemplo 12)	51
Revestido con óxido (Ejemplo 14)	45

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 4828/72 de 2 de febrero de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS DE CRISTAL; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

1.- Procedimiento para revestir artículos de cristal, caracterizado porque comprende poner en contacto una superficie de cristal, sustancialmente libre de humedad, con un compuesto hidrocarbilo de un metal del Grupo IVA a VIII de la Tabla Periódica, aluminio, magnesio o zinc, bajo condiciones inertes.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para revestir un artículo de cristal con un



- polímero o copolímero de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, se pone en contacto la superficie de cristal con un monómero o monómeros etilénicamente insaturados y un compuesto hidrocarbilo de un metal del Grupo IVA a VIA de la
5. Tabla Periódica de los Elementos, siendo dicho compuesto uno en el cual por lo menos dos grupos hidrocarbilo están unidos al metal y que es capaz de actuar como catalizador para la polimerización y/o copolimerización de dicho monómero o monómeros.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de poner en contacto el artículo de cristal con el citado compuesto hidrocarbilo metálico, se expone a la atmósfera para producir una capa que comprende el óxido metálico apropiado sobre la superficie del artículo.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto hidrocarbilo tiene la fórmula general $R_m ML_p$ en donde R representa un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, M es un metal de transición del Grupo IVA a VIA, L representa otro ligando incidental y m y p son enteros, teniendo m un valor de 2 a la valencia más alta del metal M y teniendo p un valor de 0, hasta 2 unidades menos que la valencia del metal M.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto hidrocarbilo se elige entre tetra(π -alil)zirconio, tetrabencilzirconio y tetra(trimetilsililmetil)zirconio.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado es etileno o propileno.
30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

411221



- 27 -

1 JUN. 1975

terizado porque el artículo de cristal es una fibra de vidrio.
8.- Procedimiento para revestir artículos de cristal, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

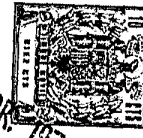
1 JUN. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

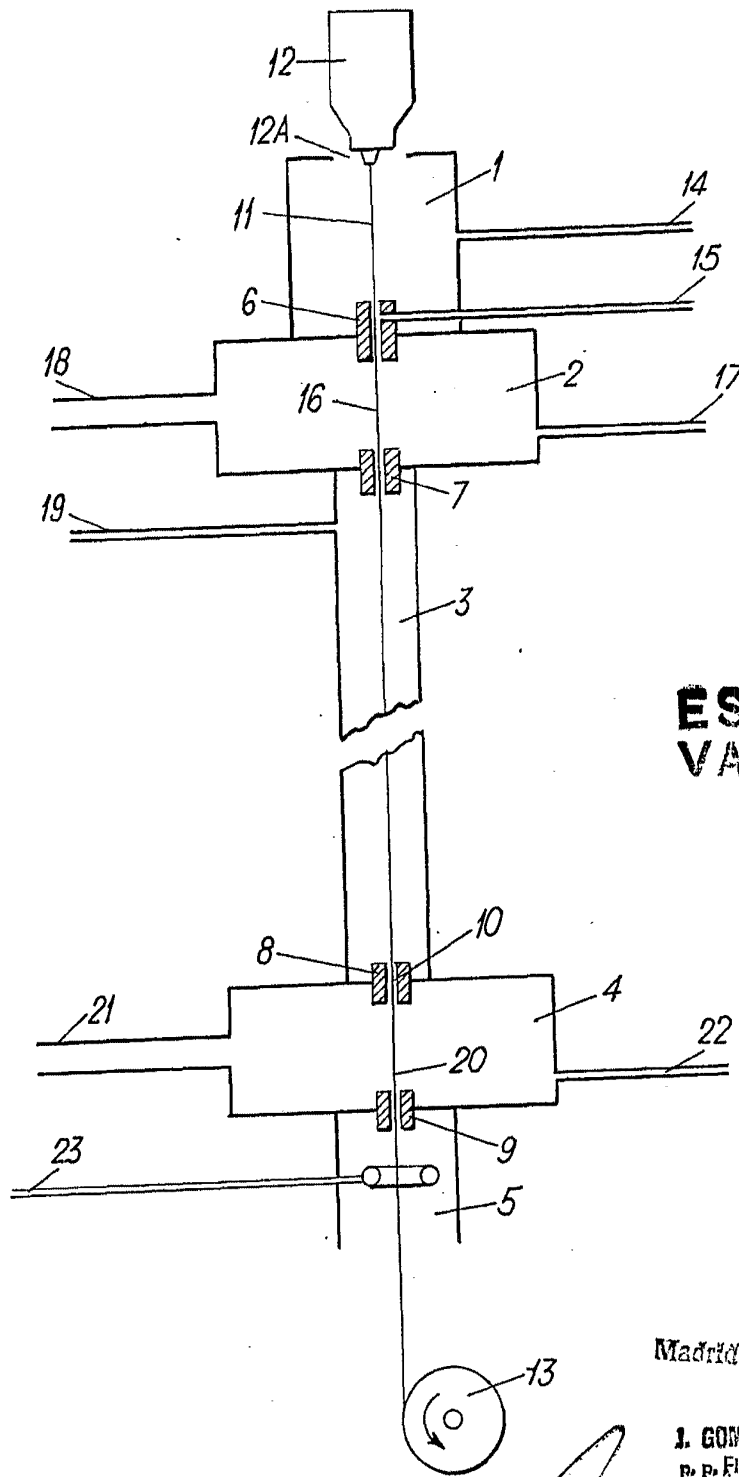
J. GOMEZ ACEBO Y ROSSI
El Firmado: L. G. G. G.

Rg

411221



18 ABR. 1973



**ESCALA
VARIABLE**

Madrid 18 ABR. 1973

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
P. P. Filmedor L. Ceeta Ferrández