

431260'

23 OCT. 1974

P.-58.322

Docket
013417A-Chase et al

Int. Cl. C03C / D01F; C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVERCION

A nombre de OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Fiberglas Tower, Toledo, Ohio, Estados
Unidos de América

por: "UN METODO DE RECUBRIR FIBRAS DE VIDRIO"

(Clase Internacional C03c, C08h)

FUNDAMENTO DE LA INVENCIÓN

Con objeto de que las fibras de vidrio para usar como materias textiles puedan ser fabricadas económicamente, deben ser producidas y manejadas en grupos de cientos o incluso de miles. Como es bien sabido, el vidrio se rompe con facilidad cuando su superficie se raya y el vidrio se somete a tensión, y es sabido, además, que las superficies de vidrio cuando se frotan una contra otra, pueden producir la abrasión mutua de las superficies. Por tanto inmediatamente después de ser formadas y antes de que las fibras individuales se agrupen en un manojo o una hebra, las fibras de vidrio individuales deben ser recubiertas con un material protector. Debido a que los manojos o hebras de fibras de vidrio deben ser estirados sobre numerosas superficies de guía a velocidades elevadas durante las operaciones de retorcido, plegado, encanillado y tejido que son necesarias para las materias textiles, los aprestos o recubrimientos sobre las fibras no sólo deben evitar la abrasión mutua de los filamentos individuales, sino que también deben proporcionar a las fibras una tensión controlada y deben ser compatibles con cualquier tratamiento subsiguiente que haya de ser dado a las fibras. Nunca se ha encontrado un material que sea idealmente adecuado como material de recubrimiento para fibras de

vidrio, y que pueda cumplir idealmente la totalidad de los requisitos y condiciones a las que las fibras se someten antes de que lleguen al final como producto acabado. El mejor material, en general, que ha encontrado la técnica anterior, ha sido una combinación de almidón y lubricantes. Los lubricantes que han sido usados han sido combinaciones de lubricantes catiónicos que son solubles en la solución acuosa de almidón, y lubricantes no iónicos que ponen de manifiesto el dispersar los materiales amiláceos que forman películas y ayudan a reducir las tensiones que se desarrollan cuando el manejo de fibras se estira sobre superficies de guía en su estado seco. Se han llevado a cabo intentos para reemplazar el almidón con un formador de películas polímero sintético debido a la mayor uniformidad de tales materiales, pero no ha sido desarrollado ninguno, según el conocimiento de la firma solicitante, que sea mejor que el almidón. Los polímeros sintéticos adolecen en general del defecto de producir tensiones demasiado altas cuando las hebras se estiran sobre las superficies de guía. Los almidones, por otra parte, no son formadores de películas permanentes en quienes pueda confiarse para proteger las fibras durante su uso final, y, por tanto, los almidones deben ser eliminados de las fibras por combustión después de

haber sido tratadas durante la operación de tejido. El proceso de combustión de la mayor parte de los almidones deja habitualmente una cantidad pequeña de residuo negro e inconveniente antes del momento de depositar sobre las fibras un recubrimiento de acabado de un material polímero, como capa protectora de las fibras durante su uso final. Idealmente, un material de acabado que pudiera usarse también como capa protectora durante las operaciones de formación, retorcido, encanillado, plegado y tejido, y que no hubiera de ser retirado o reemplazado, ha sido el objetivo final de la técnica, pero tal material o composición no ha sido encontrado.

Un objeto de la presente invención es la provisión de un material de recubrimiento para fibras de vidrio, nuevo y mejorado, que proporciona la protección y tensión deseadas durante las operaciones de formación, retorcido, encanillado, plegado y tejido, y que puede ser eliminado de las fibras por combustión, mejor que los materiales de la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención es la provisión de un material nuevo y mejorado del tipo anteriormente descrito, que no sólo proporciona buena eliminación por combustión, sino que también

produce una película sobre fibras de vidrio, que tiene las características deseables del almidón.

5 Otro objeto de la presente invención es la provisión de un tipo de formador de películas nuevo y mejorado, para fibras de vidrio, y un método de fabricación del mismo, que permite que el formador de películas se adapte mejor a las operaciones particulares de tratamiento a que hayan de ser sometidas las fibras de vidrio.

10 Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica a que se refiere la invención, a partir de la descripción que figura seguidamente de las realizaciones preferidas, y de las reivindicaciones que se acompañan.

15

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Como se ha indicado previamente, la técnica anterior no ha encontrado un material polímero sintético que tenga tanto buena capacidad de eliminación por combustión como las propiedades necesarias de formación de películas y que proporcione todavía el empapado, separación, tensiones bajas deseables y rigidez baja que se requiere de tales recubrimientos para proteger las fibras de vidrio durante su tratamiento antes de la operación de tejido.

20

25

Conforme a la presente invención se ha descubierto que partículas de polímeros o copolímeros de metacrilato que contengan por lo menos alrededor del 5% en peso o más de metacrilato de metilo y que estén recubiertas con otros materiales polímeros más blandos, teniendo preferiblemente una Tg de 10°C o menos, pueden proporcionar recubrimientos protectores que no sólo tienen la buena capacidad de eliminación por combustión que se necesita para tales recubrimientos, sino que también tienen la baja rigidez, etc, requerida. Estas partículas serán denominadas más adelante en esta Memoria partículas "revestidas", y pueden incorporarse con otros lubricantes para proporcionar a las fibras recubiertas el grado deseado de tensión, para el tratamiento a través de las diversas operaciones, hasta el tejido.

Los metacrilatos específicos que pueden ser usados para la estructura fundamental del material de núcleo, además del metacrilato de metilo, pueden incluir, aunque no se limita a ellos, los ésteres de etilo, butilo, octilo, decilo, laurilo, isodecilo y estearilo.

Conforme a la invención se ha descubierto que las partículas "revestidas" de polimetacrilatos, como se ha descrito anteriormente, tienen propiedades de eliminación por combustión tan buenas, que superan las imperfecciones en tal sentido del material de revesti-

5 miento, y de las sustancias lubricantes con los que las partículas "revestidas" han de ser usadas. Las partículas "revestidas", por consiguiente, proporcionan al formulador de aprestos una mayor flexibilidad en su selección de los otros materiales, tales como lubricantes, formadores de película secundarios, etc, que él incorpora al apresto.

10 Dado que la técnica de "revestimiento" presente resuelve de este modo adecuadamente el problema de la eliminación por combustión, puede ser utilizado una gran variedad de composiciones de "revestimiento" para las partículas. Algunos de los materiales que se han encontrado útiles como recubrimientos o "revestimientos" de partículas son homopolímeros y/o
15 copolímeros de acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acetato de vinilo, y monómeros catiónicos tales como sulfato de N,N,N-trimetil-aminoetilmetacrilato de metilo, y otros demasiados numerosos para ser citados.

20 Se prepara un apresto para fibras de vidrio según la receta siguiente:

Ejemplo 1

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
Gránulos de almidón bencilado	3,300
Cera parafínica	0,750
25 Cera vegetal de tipo éster	0,250
Emulgente para cera (Condensado de poliglicol 23-alcohol oleílico)	0,150

	Lubricante catiónico (producto de reacción de tetraetilenpentaamina y ácido esteárico, en una proporción molar de 1:2)	0,230
5	Emulsión de partículas "revestidas" (50% de sólidos)	4,120
	Plastificante y humectante (Carbowax 300)	0,328

El almidón se prepara haciendo una suspensión a temperatura ambiente y calentando la suspensión a 66°C. Después de esto la suspensión se carga a un dispositivo de cocción, a chorro, teniendo un tiempo de permanencia de medio segundo aproximadamente y una temperatura de salida de 100°C después de lo cual se enfría hasta 66° - 71°C aproximadamente, produciendo

10

15

20

25

gránulos de almidón tanto solubilizados como hinchados, pero sin romperse. La cera se funde a una temperatura comprendida entre 82 y 88°C y el emulgente para la cera, la cera, y el lubricante catiónico se mezclan uniformemente. Se añade lentamente agua a 88°C para producir una emulsión y después de esto se añade agua adicional hasta que se invierte, se vuelve blanca y se aclara. Después se añade la emulsión de partículas "revestidas" y se dispersa completamente, a continuación de lo cual se añaden y mezclan el humectante y los plastificantes.

El látex "revestido" se preparó produciendo

do en primer lugar un látex de partículas de poli(metacrilato de metilo) a partir de los ingredientes siguientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Metacrilato de metilo	960
	Emulgente (octilfenol oxietilado, 70% de sólidos)	54,86
	Fuente de radicales libres, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,88
	Hidroperóxido de terc-butilo	0,96
10	Activador, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (solución acuosa al 0,50%)	1,50
	Agente reductor, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1,21
	Agua desionizada	1978,6

15 La temperatura de la mezcla ascendió desde la temperatura ambiente a una temperatura máxima de 69°C después de 28 minutos, a continuación de lo cual la emulsión fue colada y estuvo lista para el recubrimiento.

20 Las partículas emulsionadas de poli(metacrilato de metilo) producidas como se ha descrito anteriormente, fueron "revestidas" entonces con poli(acrilato de etilo) usando los ingredientes siguientes:

Ingredientes

Partes en peso

	Emulsión de poli(metacrilato de metilo (32% de sólidos)	375,0
	Acrilato de etilo	30,0
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,09
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,04
	Octilfenol oxietilado (70% de sólidos)	4,29
	Agua desionizada	90,6

El látex de poli(metacrilato de metilo) producido según se ha descrito anteriormente, más el persulfato, se cargaron a un reactor y el reactor se purgó con nitrógeno. Después de esto se añadió el agente reductor, hidrosulfito de sodio, y la totalidad del monómero de acrilato de etilo y comenzó la reacción, tanto más cuanto que había hierro presente procedente de la emulsión de poli(metacrilato de metilo) anteriormente producida. Una vez comenzada la polimerización, se añadió lentamente el octilfenol oxietilado y la reacción se completó en media hora aproximadamente. Después de esto se añadió un agente desespumante y el material se coló proporcionando la emulsión terminada de partículas "revestidas", cuyas partículas comprenden un poli(metacrilato de metilo) rodeado por una capa de "revestimiento" de poli(acrilato de etilo).

El apresto producido como se ha descrito

anteriormente, se aplicó a filamentos de vidrio 408 E en formación. Los filamentos tenían un diámetro de 35 a 40 cienmilésimas. Los filamentos se estiraron sobre un aplicador humedecido con el apresto a una temperatura de 54°C, y después de ello los filamentos se juntaron en una hebra y se enrollaron sobre un mandril para obtener una bobina. La bobina se retiró y se secó en estufa durante 24 horas a 129°C. La hebra procedente de la bobina se deshilachaba poco y tenía tensiones aceptables durante el retorcido, encanillado, plegado y tejido, y proporcionó una excelente eliminación por combustión del tejido producido a partir de ella.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el acrilato de etilo se sustituyó por acrilato de 2-etilhexilo en la operación de revestimiento. La hebra producida tenía sustancialmente las mismas propiedades que la hebra del Ejemplo 1.

Los ejemplos que figuran a continuación se refieren a fibras con apresto que no se secan en estufa. Se prepara una formulación de apresto con los siguientes compuestos:

Ejemplo 3

	<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
	Almidón perla	1,22
5	Almidón bencilado (producido según se ha descrito en la Solicitud de Patente de EE.UU. nº 885.599, presentada el 16 de Diciembre de 1969)	2,40
	Cera de esperma	1,74
	Emulgente (condensado de poliglicol 23-alcohol oleílico)	0,17
	Lubricante catiónico (el mismo del Ejemplo 1)	0,262
10	Emulsión de partículas de poli(metaacrilato de metilo del Ejemplo 2, revestidas con poli(acrilato de 2-etilhexilo)	1,22
	Agua	El resto.

Este material se aplica a filamentos de vidrio 408 E en formación a una temperatura de 54°C. Los filamentos tenían un diámetro de 22 a 28 cienmilésimas. La hebra recubierta se configuró en una bobina enrollada como se ha descrito anteriormente, y después se secó al aire durante 48 horas. Como quiera que la hebra se secó al aire, las partículas de poli(metacrilato de metilo) revestidas no fluyeron juntas y por tanto no produjeron una fase de polímero integral, sino que, por otra parte, dejaron que las partículas de polímero se dispersaran en todo el almidón. Las hebras recubiertas tenían menos tendencia a deshilachar-

se y tensiones más bajas durante las operaciones de retorcido, encanillado, plegado y tejido que los materiales de los Ejemplos 1 y 2. El tejido recubierto tenía tan buena eliminación por combustión como los materiales de los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 con la excepción de que las partículas de poli(metacrilato de metilo) fueron "revestidas" con un poli(acrilato de butilo). Las partículas "revestidas" fueron producidas usando el mismo procedimiento del Ejemplo 1, con excepción de que el monómero de acrilato de etilo fue sustituido por acrilato de butilo en la operación de "revestimiento". Las fibras recubiertas de este Ejemplo tenían niveles de tensión aceptables y proporcionaron tejidos que tenían buena eliminación por combustión.

Ejemplo 5

El ejemplo siguiente demuestra que las partículas "revestidas" de la presente invención pueden ser incorporadas con otros formadores de películas polímeros y todavía proporcionan buena eliminación por combustión y tensiones aceptables:

	<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
	Almidón perla	3,300
	Almidón bencilado (el mismo del Ejemplo 1)	1,100
	Cera sintética de tipo éster	0,750
5	Cera parafínica	0,250
	Agente emulsionante céreo (monoestearato de polioxietilen sorbitán)	0,140
	Agente emulsionante céreo (Monoestearato de sorbitán)	0,120
10	Lubricante catiónico (el mismo del Ejemplo 1)	0,189
	Látex del Ejemplo 4	1,00
	Emulsión de poli(acrilato de etilo) (50% de sólidos)	1,000

15 Las fibras recubiertas y tratadas con el material anterior usando el procedimiento del Ejemplo 3 tenían tensiones y eliminación por combustión aceptables.

Ejemplo 6

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que se sustituyó el acrilato de etilo por 110 partes en peso de acrilato de metilo proporcionando partículas "revestidas" que tenían aproximadamente un 50 por ciento en peso de revestimiento de poli(acrilato de metilo). Las fibras recu-

25

biertas se comportaron satisfactoriamente en todos los procedimientos descritos en el Ejemplo 3.

Ejemplo 7

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que el acrilato de 2-etilhexilo se sustituyó por butadieno en la operación de revestimiento, y el proceso se llevó a cabo en un recipiente a presión. Las fibras recubiertas tenían tensiones aceptables y eliminación por combustión
10 excelente.

Ejemplo 8

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, con la excepción de que se usó en el proceso de revestimiento una mezcla de butadieno y estireno de 50-50 por ciento. Este material tenía tensiones y eliminación por combustión aceptables.

Ejemplo 9

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que se usó en el proceso de revestimiento una mezcla de 50-50 por ciento de metacrilato de butilo y acrilato de butilo en lugar del acrilato de etilo. Este material tenía tensiones
25 y eliminación por combustión aceptables.

Ejemplo 10

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 con la excepción de que el acrilato de 2-etilhexi-
lo fue sustituido por metacrilato de laurilo y el
agua se sustituyó por una mezcla de 80% de agua y
20% de metanol para efectuar la disolución completa
del metacrilato de laurilo en el proceso de revesti-
miento. Las fibras recubiertas tenían tensiones y
eliminación por combustión aceptables.

10 Ejemplo 11

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que se sustituyó en el proce-
so de revestimiento el acrilato de 2-etilhexilo por
una mezcla de 80% de acetato de vinilo y 20% de acri-
lato de 2-etilhexilo. Este material proporcionó ten-
siones excelentes, un nivel de deshilachado muy bajo
y una eliminación por combustión excelente. El acri-
lato de 2-etilhexilo se mezcló con el acetato de vi-
nilo produciendo un copolímero que tenía una Tg de
20 -29C aproximadamente.

Ejemplo 12

25 Se repitió el procedimiento del Ejem-
plo 3, con la excepción de que se sustituyó el acri-
lato de 2-etilhexilo por sulfato de N,N,N-trimetil-

amino-etilmetacrilato de metilo. Las fibras recubiertas tenian buenas propiedades incluyendo un deshila-
chado muy bajo.

5

Ejemplo 13

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que la operación de revestimiento se llevó a cabo usando los materiales siguientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
10	Látex de poli(metacrilato de metilo) del Ejemplo 1	375,0
	Acetato de vinilo	30,0
	Maleato de dibutilo	50,0
	Persulfato amónico	0,400
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,200
15	Octilfenol oxietilado	4,00

Este material proporcionó tensiones y eliminación por combustión excelente durante las operaciones de retorcido, encanillado, plegado y tejido descritas en el Ejemplo 1.

20

Ejemplo 14

La receta que figura a continuación es un ejemplo de un apresto usando las partículas revestidas como formador total de películas:

25

	<u>Ingredientes</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	Partículas revestidas emulsionadas del Ejemplo 3	4,0
	Cera parafínica	2,0
	Agente emulsionante (Monoestearato de polioxietilensorbitán)	0,15
5	Agente emulsionante (Monoestearato de sorbitán)	0,14
	Lubricante catiónico del Ejemplo 1	0,20
	Monoestearato de Carbowax 1500	0,50

10 En general, los aprestos para fibras de vidrio tendrán los intervalos siguientes de cantidades de materiales, sobre la base de sólidos:

	<u>Materiales</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	Partículas revestidas emulsionadas	20-70
	Otros formadores de película	0-40
15	Lubricante catiónico	2-5
	Humectante	0-7
	Lubricante no iónico (cera, ácido graso, o grasa)	3,0-70

20 Los aprestos acuosos que se aplican a las fibras de vidrio, comprenderán, en general:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes o % en peso</u>
	Partículas revestidas emulsionadas	0,5-10
	Otros formadores de película	0-9,5
	Lubricante catiónico	0,1-2,0
25	Lubricante no iónico	0,5-3,0
	Humectante	0-0,3
	Agua	El resto

Los otros, o formadores adicionales de películas que pueden ser usados con las partículas revestidas de la presente invención, pueden incluir, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo), compuestos acrílicos, gelatina, elastómeros tales como estireno, butadieno, caucho, etc, y el almidón es un formador adicional de películas preferido.

Aun cuando la invención ha sido descrita con considerable detalle, no se desea limitarla a las realizaciones particulares mostradas y descritas, y la intención es cubrir la totalidad de nuevas adaptaciones, modificaciones y dispositivos de la misma que están incluidos en la práctica de los expertos en la técnica a que se refiere la invención.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 14 de Noviembre de 1973, bajo el número 415.590, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente

solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un método de recubrir fibras de vidrio que comprende pasar dichas fibras, a una temperatura de hasta aproximadamente 54°C, sobre un aplicador humedecido con una dispersión acuosa que contiene partículas emulsionadas de un formador de película que tienen un núcleo que es predominantemente un polímero de un metacrilato que contiene por lo menos 5% en peso de metacrilato de metilo y una envoltura exterior
10 de un material polímero formador de película que tiene una Tg de aproximadamente 10°C o menos, después de lo cual las fibras se enrollan en un mandril para obtener una bobina y se seca ésta a una temperatura comprendida entre la ambiente y unos 130°C, con lo cual se fija la capa de recubrimiento depositada sobre las fibras.
15

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde dicho poli(metacrilato de metilo) constituye por lo menos el 50% de las partículas emulsionadas.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde dicha envoltura exterior es principalmente poli(acetato de vinilo).
20

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde dicha envoltura exterior comprende un polímero catiónico.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en donde dicho polímero catiónico es principalmente poli(metacrilato de N,N,N-trimetil-aminoetilo).
25

6a.- Un método según la reivindicación 1a,
en donde dicha envoltura exterior es principalmente poli
(acrilato de butilo).

5 7a.- Un método según la reivindicación 2a,
en donde dicha envoltura exterior es principalmente poli
(acrilato de 2-etilhexilo).

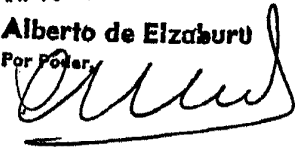
8a.- UN METODO DE RECUBRIR FIBRAS DE VIDRIO.

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

10 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02 MAY 1977

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Poder



15