



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 444,884	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 3-2-76	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO Ser 546.344	22 FECHA 3 de Febrero de 1975	23 PAIS Norteamérica.
---	----------------------------------	--------------------------

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G;C03C	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

27 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA AGLOMERAR MATERIALES DE FIBRA DE VIDRIO.

28 SOLICITANTE (S)
ICI UNITED STATES INC., entidad norteamericana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 4QG, Inglaterra.

29 INVENTOR (ES)
David Gilbert Chasin y Joseph Faltzin.

30 TITULAR (ES)

31 REPRESENTANTE
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

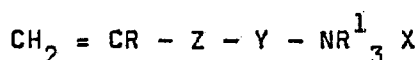
31 ENE. 1977
CONCEDIDA

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para aglomerar materiales de fibra de vidrio, empleando agentes de apresto a base de polímeros que contienen grupos catiónicos capaces de reticular con resinas de poliéster insaturado convencionales. Los polímeros son capaces también de formar emulsiones acuosas que facilitan su empleo como resinas aglutinantes o de apresto para utilizarse con materiales fibrosos de refuerzo.

Los polímeros catiónicos

10 La presente invención proporciona un polímero catiónico en el cual:

- a) el 30 - 80 % en peso del polímero se deriva de un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado (Componente A);
b) el 0,1 - 15 % en peso del polímero se deriva de un monómero alfa, beta-etilénicamente insaturado que contiene uno o mas grupos carboxilo (Componente B);
15 c) el 0,1 - 15 % en peso del polímero se deriva de un monómero que tiene la fórmula general:



20 en donde R = H o -CH₃; Z es -CO-O-, o CO-NH-; Y es un radical hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; R¹ es un radical hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y X es un radical ácido (Componente D).

25 Los restantes componentes que pueden estar presentes en el polímero, se derivan de los siguientes monómeros
Hasta el 15 % en peso del polímero, se puede

derivar de monómeros alfa,beta-insaturados que contienen grupos amido (Componente E).

5 Hasta el 12 % en peso del polímero, se puede derivar de modificadores de reticulación que tienen bifuncionalidad, es decir compuestos que contienen dos o más grupos reactivos hacia los sistemas de poliéster etilénicamente insaturado o un grupo capaz de proporcionar dos de tales grupos durante la reacción (tales como epóxidos) (Componente F).

10 La presente invención proporciona polímeros del tipo descrito anteriormente, en forma sólida o en forma de solución o como emulsiones en medios acuosos. El empleo de surfactantes adicionales (Componente G) es ventajoso en la composición de tales emulsiones.

15 Los grupos alquilo de los componentes anteriormente descritos son con preferencia radicales hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono.

Los componentes

A continuación se describirá más detalladamente cada uno de los componentes descritos anteriormente.

20 Componente A

Este monómero principal incluye los siguientes compuestos y grupos de compuestos:
estireno, estirenos alquil-sustituídos; acrilatos de alquilo inferior, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo,
25 acrilato de butilo; metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo; viniléteres, tales como butilviniléter; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y materiales vinílicos sustituidos tal como cloruro de vinilo;
itaconatos de dialquilo inferior, maleatos de dialquilo inferior y fumaratos de dialquilo inferior.
30

Componente B

Compuestos y grupos de compuestos adecuados, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico e itaconatos de monoalquilo inferior, ácido maléico y maleatos de monoalquilo inferior, ácido fumárico y fumaratos de monoalquilo inferior.

Componente C

El monómero que contiene un grupo N-alcoxilalquilamida puede ser un derivado de acrilamida y metacrilamida, en donde el grupo alquilo es un radical con 1 a 4 átomos de carbono, teniendo el grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, tal como etoximetilo, metoximetilo, N-isobutoximetilo.

Componente D

En el componente D, el radical ácido puede ser, por ejemplo F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3SO_4^-$, $C_2H_5SO_4^-$, y los equivalentes sulfonatos, sulfitos, fosfatos, acetatos, acrilatos y similares, por ejemplo metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilo. Los procedimientos para preparar las sales de amonio cuaternario monoméricas incluyen la reacción de la amina secundaria etilénicamente insaturada adecuada con la sal de monoalquilo o dialquilo tal como sulfato de dimetilo, haluro de alquilo o ácido. El componente D se puede formar in situ.

Componente E

El monómero que contiene grupos amido incluye acrilamidas de alquilo inferior, tal como metacrilamida, etilacrilamida; varias acrilamidas N-sustituídas tal como N-metilolacrilamida; N-monoalquil y N-dialquilacrilamidas y metacrilamidas tales como N-monometil, monoetil, monopropil, monobutil, etc., y N-dimetil, dietil, dipropil o dibutil-

5 -acrilamida y metacrilamidas; N-monoaril y diaril-acrilamidas y alcacrilamidas, por ejemplo, N-monofenil y difenil-acrilamidas y metilacrilamidas; amidas misceláneas tales como acrilamidas modificadas, acrilamidas de diacetona, ácido poliamico, mono y diamidas de ácido maléico, mono y diamidas de ácido fumárico, maleimida; amidas N-monoalquil/aryl-sustituídas, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Componente F

10 El modificador de reticulación se puede elegir entre resinas epoxi que tienen grupos epóxido reactivos (-C-C-), resinas de melamina-formaldehido y resinas de urea-formaldehido y entre los agentes de reticulación tales como diglicidiléter de glicerol, metacrilato de glicidilo y monómeros que tienen un grupo funcional aminimida ($-\text{CON}^-\text{N}^+\text{R}_3$) tal como 1,1-dimetil-1-(2-hidroxipropilamina)metacrilimida.

15

Ejemplos representativos de materiales de reticulación son las resinas epoxi las cuales incluyen, por ejemplo, "Cardura" E, disponible a partir de la Shell Chemical Company, el cual es un éster de glicidilo producido haciendo reaccionar epiclorhidrina y una mezcla de ácidos monocarboxílicos saturados, altamente ramificados, principalmente terciarios, que tienen una longitud de cadena C_9 , C_{10} , y C_{11} (ácido "Versático"); "Genepoxy M205 que es un diglicidiléter modificado de bisfenol A, disponible a partir de General Mills, Inv.; "Epon" 812 que es un diglicidiléter de glicerol, disponible por la Shell Chemical Co., "Epon" 826 que es un diglicidiléter de bisfenol A sustancialmente puro, disponible también por la Shell Chemical Co.,

20

25

30 Las resinas de melamina-formaldehido se preparan haciendo reaccionar melamina y formaldehido de forma co-

nocida. En la preparación de la resina de la invención, se pueden emplear también resinas modificadas de melamina-formaldehído, tales como resinas alquiladas de melamina-formaldehído incluyendo resinas butiladas de melamina-formaldehído. Ejemplos representativos de resinas de melamina-formaldehído que pueden ser utilizadas, incluyen, por ejemplo, las resinas disponibles en el comercio con los nombres "Cymel" 300, "Cymel" 301, y "Cymel" 303, suministrado por American Cyanamid Company; "Uformite" MN83, suministrada por Rohm and Haas Company; y "Resimine" 740, suministrada por Monsanto Co. Similarmente, las resinas de urea-formaldehído incluyen aquellos materiales que ya son bien conocidos en la técnica y que se preparan haciendo reaccionar urea con formaldehído. Como material de reticulación se puede emplear también resinas de urea-formaldehído sustituidas tales como resinas alquiladas de urea-formaldehído.

De las resinas modificadoras de la reticulación anteriormente descritas, es preferible utilizar una resina epoxi por adición del material o bien en la preparación de la emulsión de resina acrílica termoendurecible o bien en el momento de combinar la emulsión catiónica y suspensión de resina de poliéster como más adelante se describirá.

Componente G

Ejemplos representativos de agentes de superficie activa que pueden ser utilizados, incluyen, por ejemplo, monolaurato de polipropilenglicol, ésteres de hexitan y ácidos grasos que tienen 12-24 átomos de carbono, por ejemplo, monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, trioleato de sorbitán y sesquioleato de sorbitán; ésteres de glicerina y ácidos grasos con 12-24 átomos de carbono, por ejemplo

5 monooleato de glicerol, ésteres de parital hexitan de ácidos grasos con 12-24 átomos de carbono, por ejemplo monolaurato de polioxietileno (20) sorbitán, monolaurato de polioxietileno (4) sorbitán, monopalmitato de polioxietileno (20) sorbitán, monoestearato de polioxietileno (20) sorbitán; éteres de polioxietileno de alcoholes grasos con 12-24 átomos de carbono, por ejemplo polioxietileno(4) lauriléter, polioxietileno(10) oleiléter, polioxietileno(2) oleiléter, polioxietileno(12) trideciléter; ésteres de polioxietileno de ácidos grasos con 12-24 átomos de carbono, por ejemplo laurato de polioxietileno (8); ésteres de ácidos grasos de polioxietileno-éteres de hexitales, oleato de polioxietileno (4) sorbitol, por nombrar unos cuantos surfactantes no iónicos y surfactantes catiónicos tales como cloruro de cetilpiridinio, cloruro de benzotonio y otros cloruros de amonio cuaternario bien conocidos. En particular resulta útil una combinación de un agente de superficie activa no iónico con otro catiónico, tal como "Renex" 650, polioxietileno (30) nonilfenol, un producto de ICI United States Inc. y un surfactante catiónico "Alacsan" QNA, un producto de Alcolac Chemical Corporation, en una relación en peso de 3-3. El peso combinado del agente de superficie activa requerido, oscila generalmente entre 1 y 15 % en peso de los ingredientes poliméricos.

Copolímeros y mezclas con poliésteres insaturados

25 Según otro aspecto de la invención, se proporciona una composición polimérica que comprende una mezcla o copolímero de 1) un polímero catiónico del tipo anteriormente descrito y 2) una resina de poliéster insaturado.

30 Ambos constituyentes anteriores se encuentran preferiblemente en forma de una emulsión acuosa. La relación

en peso del polímero catiónico a constituyente de poliéster
es con preferencia de 0,1 a 10, pero se obtienen resultados
especialmente satisfactorios cuando se utilizan cantidades
aproximadamente iguales de ambos componentes. Los componentes
5 catiónico y poliéster se pueden interreticular entre sí por
medio de agrupaciones reactivas sin reaccionar o por la adi-
ción de otros agentes de reticulación del tipo aquí descrito.

El componente de poliéster insaturado se deno-
minará Componente H.

10 Estos poliésteres insaturados son principalmente
productos de poliesterificación de ácidos dicarboxílicos in-
saturados y alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 26 átomos
de carbono y al menos dos grupos hidroxilo, por ejemplo poli-
oles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol,
15 dipropilenglicol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol,
manitol, sorbitan, eritritol, bisfenol A y, más preferible-
mente, derivados alcoxilados de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano
que tienen una gama de 2-20 moles de óxido de etileno u
óxido de propileno por mol. Los ácidos dicarboxílicos pueden
20 ser ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido fumá-
rico y ácido maléico, ácidos aromáticos tales como ácidos
eftálico, tereftálico, isoeftálico o ácidos dicarboxílicos ali-
fáticos tales como succínico, adípico, subérico, azeláico,
sebácico, dimetilsuccínico, y derivados halogenados de estos
25 ácidos tal como ácido tetracloroeftálico. Las resinas de poli-
éster que tienen un punto de reblandecimiento del orden de
75-120°C, han resultado ser particularmente útiles en las re-
sinas aglutinantes.

30 Estos poliésteres se pueden dispersar en medios
acuosos mediante agitación mecánica del poliéster en agua con

ayuda de un sistema surfactante apropiado.

Preparación de las resinas catiónicas

5 Las resinas aglutinantes útiles en la presente invención se preparan mediante técnicas de polimerización conocidas. Los métodos preferidos para preparar las resinas aglutinantes, incluyen los siguientes cuatro procedimientos.

10 Según el primer procedimiento los monómeros, modificadores, una porción de la sustancia de superficie activa y una porción del agua, se emulsionan mediante agitación vigorosa. A continuación se cargan lentamente en el recipiente de reacción que contiene la totalidad de los otros componentes. La adición de la emulsión puede continuar durante períodos tan largos como 6-8 horas en función de las reactividades de los monómeros y modificador y de la temperatura de la reacción. La agitación de la emulsión se puede continuar durante el tiempo de la adición, si ello es necesario.

20 Según el segundo método, todos los componentes solubles en agua del sistema y el agua, se cargan a la reacción y el monómero o monómeros y modificador se añaden en un periodo de varias horas. El tiempo de adición depende de la reactividad de los diversos componentes y de la temperatura de copolimerización.

25 En el tercer método, la totalidad de los componentes solubles, el modificador y el agua se cargan en el recipiente de reacción y se añade el monómero o monómeros en un periodo de varias horas. De nuevo, el tiempo de adición depende de la reactividad de los monómeros.

30 En el procedimiento final, que constituye la "técnica de alimentación en pre-emulsión" preferida, parte del agente de superficie activa, iniciador de la polimeriza-

ción y el agua, se cargan en un recipiente y se calienta y, a continuación, se añade una emulsión de todos los ingredientes restantes en un periodo de varias horas.

5 Para formar la resina de polímero catiónico se pueden utilizar los iniciadores convencionales de polimerización. Por ejemplo, se utilizan persulfatos, peróxido de hidrógeno, perboratos, peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azóicos solubles en los monómeros o en agua con velocidades de reacción de formación de radicales convenientes, incluyen-
10 do sistemas redox tales como soluciones de hierro/versina. Son también deseables los terminadores de longitud de cadena convencionales tal como dodecilmercaptán.

15 En la preparación de las resinas aglutinantes catiónicas, se pueden utilizar varios agentes de superficie activa, agentes de suspensión o mezclas de los mismos. Es preferible que los agentes de superficie activa no iónicos y/o catiónicos se utilicen en presencia de monómeros o resinas catiónicas. Tales agentes se describen bajo el encabezamiento anterior del componente G.

20 Las gamas de composición citadas para los diversos ingredientes monoméricos, están basadas en la funcionalidad deseada requerida para los usos finales particulares y en factores económicos en lugar de factores operativos. Las gamas se citan debido a que parece ser proporcionan for-
25 mulaciones adecuadas que tienen una compatibilidad superior con las muchas composiciones de resinas aglutinantes utilizadas en la fabricación de artículos plásticos reforzados. Naturalmente, la adición de cantidades superiores de uno u otro monómero puede requerir la adición de más o menos canti-
30 dad de un tercero o cuarto monómero, para producir un mate-

rial catiónico que tiene la estabilidad deseada en emulsiones acuosas libres de gomas y coagulantes. Las gamas de concentración citadas anteriormente forman resinas acrílicas catiónicas que son especialmente útiles en emulsiones acuosas debido a que forman emulsiones inherentemente estables que son particularmente insensibles a los ingredientes catiónicos desestabilizantes encontrados normalmente en los baños de revestimiento acuosos, curan a temperaturas moderadas, proporcionan un apresto o aglutinante antiestático para las fibras a las cuales se aplican y tienen una densidad de reticulación y solubilidad controlables. Desde luego, las gamas de composición se determinarán también en función de la naturaleza del material de refuerzo utilizado, tal como vidrio, metal y otros materiales fibrosos orgánicos.

Preparación del poliéster insaturado

Se utilizan procedimientos convencionales, con preferencia utilizando técnicas de polimerización en emulsión del tipo descrito anteriormente y un agente de superficie activa del tipo descrito bajo el encabezamiento Componente G.

Empleo de los polímeros de la invención como resinas aglutinantes

Los polímeros catiónicos de la invención se pueden utilizar directamente o en combinación con resinas de poliéster insaturado. Convenientemente, se utilizan en forma particulada, bien como sólidos o bien como emulsiones.

Las dispersiones poliméricas anteriormente descritas se pueden utilizar como tales en la preparación de materiales fibrosos revestidos o se pueden convertir a una forma particulada seca separando el agua por medios conocidos, por ejemplo, mediante evaporación bajo presión reducida, seca-

do por aspersión o técnicas de lecho fluidificado. Las partículas poliméricas se pueden separar también del agua mediante centrifugación y ulterior secado. Estos polvos se pueden utilizar también como resinas aglutinantes en la preparación de materiales insolubles en estireno que son característicos de las composiciones preferidas. Sin embargo, cuando se utilizan formas pulverulentas de las resinas, es esencial que el tamaño de las partículas sea tal que las mismas se retengan por la esterilla fibrosa durante su preparación.

Los plásticos reforzados con fibras, tales como materiales reforzados con vidrio, son bien conocidos y en general se preparan combinando las fibras en forma de una capa continua o esterilla con una composición resinosa adecuada. Las composiciones resinosas más utilizadas frecuentemente comprenden resina de poliéster y un monómero vinílico. Entre los numerosos monómeros vinílicos que se utilizan actualmente en la industria, el estireno es el más utilizado generalmente debido a su disponibilidad y bajo precio.

Los compuestos fibrosos utilizados en la preparación de materiales reforzados se preparan mediante revestimiento por pulverización del sustrato fibroso con una emulsión acuosa de una resina aglutinante compatible y ulterior calentamiento del material fibroso para separar el agua, con lo cual se permite el que las fibras entretrejidas lleguen a aglomerarse entre sí en puntos de contacto. Por consiguiente, las resinas aglutinantes satisfactorias deben mostrar buena adherencia a los materiales fibrosos tales como fibras de vidrio, metal y otras fibras orgánicas, y deben ser suficientemente flexibles para que mantengan su integridad durante la manipulación y durante un cierto tiempo después de que han sido colocadas

en un molde en donde se someten a una gran cantidad de composición resinosa, calor y presión.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

5 Las emulsiones de polímero catiónico según la invención, se ejemplifican por las composiciones 1-8 de la Tabla 1 en las proporciones mostradas como partes en peso. Las composiciones 1, 2, 6 y 7 de la Tabla 1 son ejemplos de polímeros catiónicos que, cuando se reticulan con resinas de poliéster, forman las nuevas composiciones de la invención. Todas
10 las composiciones de la Tabla 1 se preparan preferiblemente mediante la técnica de pre-emulsión anteriormente descrita.

Los polímeros acrílicos en emulsión 1-8 de la Tabla 1 están libres sorprendentemente de goma y coágulos,
15 son estables a la dilución, esfuerzo cortante mecánico, se calientan hasta 40-90°C y son especialmente estables a elevadas concentraciones de materiales catiónicos tales como Cirrasol 185, un material registrado vendido como un lubricante catiónico de fibra de vidrio. Los polímeros catiónicos en
20 emulsión acrílica son altamente compatibles con las diversas resinas aglutinantes tales como resinas de poliéster, epoxi y acrílicas y exhiben propiedades antiestáticas cuando se aplican a diversos materiales de matriz.

Se puede preparar un sistema de resina aglutinante reticulada con resina de poliéster-polímero catiónico
25 en emulsión acrílica reticulado, combinando una emulsión del material catiónico, por ejemplo, aquellas resinas de la Tabla 1, con una dispersión de una resina de poliéster tal como las mostradas como resina de poliéster A y B. Para lograr resultados preferibles, la resina catiónica se mezcla con la
30

resina de poliéster en una relación en peso comprendida entre 1 y 10, pero se obtienen resultados aún más satisfactorios a partir de mezclas que contienen cantidades aproximadamente iguales de resinas catiónicas y de poliéster.

5

Resina de Poliéster A

10

46 partes de una resina de poliéster que comprende un producto de condensación de 1 mol de un diol (preparado por reacción de 2,2 moles de óxido de propileno con 1 mol de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano), 1 mol de etilenglicol y 2 moles de ácido fumárico, que tiene un índice de acidez de 31-35 y un punto de reblandecimiento de 77-81°C, se calienta a unos 160°C y se añade lentamente, con agitación vigorosa, a una solución acuosa precalentada a 70-80°C y que contiene 50 partes de agua, 2 partes de un emulsionante polioxietileno (30) nonilfenol, y 2 partes de trietanolamina, para formar una dispersión lechosa de la resina.

15

Resina de Poliéster B

20

Como se ha descrito para la resina A, se introducen 46 partes de una resina formada por condensación de cantidades molares iguales de un diol (formado por reacción de 2,2 moles de óxido de propileno con bisfenol A) y ácido fumárico, en una solución acuosa que contiene 50 partes de agua, 2 partes de trietanolamina y 2 partes de polioxietileno (30) nonilfenol.

25

Los siguientes ejemplos están dirigidos a cuatro combinaciones preparadas por mezclado de varias proporciones en peso de resinas de poliéster A y B con emulsiones acrílicas de resinas catiónicas 6 y 8 de la Tabla 1.

TABLA 1

Emulsiones de polímero catiónico

Partes en peso

Ingredientes	1	2	3	4	5	6	7	8
Estireno	1220	2256	1224	994,0	1101,6	102	1224	102
Acrilato de butilo	1512	240	1080	1080,0	972,0	90	1512	90
Acido metacrílico	225,6	225,6	225,6	120,0	108,0	18,8	225,6	10
Metacrilato de metilo	---	240	432	672,0	388,8	36	---	36
Sal cuaternaria de dimetil-sulfato (40%) [*]	408,8	408,8	---	408,8	367,9	34,1	408,8	34,1
Metacrilato de dimetilamino- etilo	---	---	163,2	---	---	---	---	---
N-(isobutoximetil)acrilamida (85%) ^{**}	---	---	---	264,0	237,6	---	---	30
Diglicidiléter de bisfenol A ^{***}	302,4	302,4	302,4	---	---	25,2	306	---
Surfactante catiónico ^{****}	117,6	117,6	117,6	117,6	105,8	7,3	117,6	9,8
Polioxietilen(30)nonilfenol ^{*****}	51,6	51,6	51,6	51,6	46,4	3,2	51,6	4,3
Persulfato sódico	14,4	14,4	14,4	14,4	13,0	1,2	14,4	1,2
Bicarbonato sódico	7,2	7,2	7,2	7,2	6,5	0,6	7,2	0,6
Bisulfito sódico	12	24	24	24,0	21,6	2,0	24	2,0
Solución hierro/Versene (%)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	0,1	1,2	0,1
Dodecilmercaptan	5,76	5,76	5,76	5,7	5,2	0,5	5,76	0,5
Agua desionizada	3991,2	3991,2	3991,2	3991,2	3592,1	332,6	3991,2	332,6
pH ajustado con HCl a	~ 3,5	~ 3,5	~ 3,5	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3

* Sipomer Q-5 Monómero, un producto de Alcolac Chemical Co.

** Epon 826, un producto de Shell Chemical Co.

*** Alascan QNA, un producto de Alcolac Chemical Co.

**** Renex 650, un producto de ICI United States Inc.

TABLA 1

Emulsiones de polímero catiónico

Partes en peso

Ingredientes	<u>Partes en peso</u>				5
	1	2	3	4	
Estireno	1220	2256	1224	994,0	1101,
Acrilato de butilo	1512	240	1080	1080,0	972,
Acido metacrílico	225,6	225,6	225,6	120,0	108,
Metacrilato de metilo	-----	240	432	672,0	388,
Sal cuaternaria de dimetil-sulfato (40%) [*]	408,8	408,8	-----	408,8	367,
Metacrilato de dimetilamino-etilo	-----	-----	163,2	-----	-----
N-(isobutoximetil)acrilamida (85%)	-----	-----	-----	264,0	237,6
Diglicidiléter de bisfenol A ^{***}	302,4	302,4	302,4	-----	-----
Surfactante catiónico ^{****}	117,6	117,6	117,6	117,6	105,8
Polioxietilen(30)nonilfenol ^{****}	51,6	51,6	51,6	51,6	46,4
Persulfato sódico	14,4	14,4	14,4	14,4	13,0
Bicarbonato sódico	7,2	7,2	7,2	7,2	6,2
Bisulfito sódico	12	24	24	24,0	21,6
Solución hierro/Versene (%)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Dodecilmercaptan	5,76	5,76	5,76	5,7	5,2
Agua desionizada	3991,2	3991,2	3991,2	3991,2	3592,
pH ajustado con HCl a	~ 3,5	~ 3,5	~ 3,5	~ 3	~ 3

* Sipomer Q-5 Monómero, un producto de Alcolac Chemical Co.
^{**} Epon 826, un producto de Shell Chemical Co.
^{***} Alascan QNA, un producto de Alcolac Chemical Co.
^{****} Renex 650, un producto de ICI United States Inc.

4	5	6	7	8
994,0	1101,6	102	1224	102
080,0	972,0	90	1512	90
120,0	108,0	18,8	225,6	10
672,0	388,8	36	---	36
408,8	367,9	34,1	408,8	34,1
---	---	---	---	---
264,0	237,6	---	---	30
---	---	25,2	306	---
117,6	105,8	7,3	117,6	9,8
51,6	46,4	3,2	51,6	4,3
14,4	13,0	1,2	14,4	1,2
7,2	6,5	0,6	7,2	0,6
24,0	21,6	2,0	24	2,0
1,2	1,1	0,1	1,2	0,1
5,7	5,2	0,5	5,76	0,5
3991,2	3592,1	332,6	3991,2	332,6
~3	~3	~3	~3	~3

Co.

TABLA 2

Resinas acrílica catiónica/poliéster

	<u>Composiciones de resina</u>	<u>Relación en peso (base sólidos)</u>	<u>% en peso cambio en estireno</u>		
			<u>1</u>	<u>5</u>	<u>15 (minutos)</u>
9	Resina 6/Ejemplo B	1:1	0	-27	-50
10	Resina 6/Ejemplo B	1:9	-24	-67	---
11	Resina 8/Ejemplo B	1:1	+4	+3	-3
12	Resina 8/Ejemplo B	1:9	0	-27	-42
	Resina acrílica 6		+4	+3	+9
	Resina acrílica 8		+5	+6	-5
	Control de resina de poliéster B		-61	-100	---

Para demostrar la eficacia de estas composiciones en su estabilidad e insolubilidad en estireno, las resinas se moldean para formar películas que tienen un espesor comprendido entre 0,0025 y 0,005 cm, las cuales se curan durante 30 minutos a 120°C. El ensayo de solubilidad comprende sumergir las muestras de película pesadas en un gran volumen de estireno agitado durante periodos de 1, 5 y 15 minutos, determinando a continuación la pérdida de peso. En la Tabla 2, se indican cuatro combinaciones de resina de poliéster B con las resinas catiónicas de la resina en emulsión 6 y 8, en relaciones en peso de 1:1 y 1:9. El cambio de peso se compara con aquel de una resina de poliéster B al 100 % y las resinas catiónicas 6 y 8. Los resultados demuestran que mientras la resina de poliéster pura se disuelve completamente por estireno en menos de 5 minutos, las combinaciones con emulsiones catiónicas son resistentes a la solución durante periodos de hasta 5 minutos y más. Composiciones similares preparadas a partir de resinas de poliéster y aquellas mostradas en la Tabla 2,

producen composiciones que tienen una solubilidad en estireno relativamente baja.

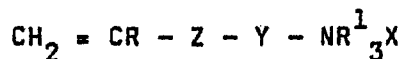
La solubilidad controlable de la resina aglutinante es una propiedad importante en muchas aplicaciones. La solubilidad de la resina aglutinante en la resina matriz, especialmente a temperaturas elevadas y altas presiones, afecta a la integridad del haz de fibras y controla grandemente el grado de desintegración del haz de fibras. Muchas aplicaciones requieren un aglutinante relativamente insoluble que, no obstante, sea suficientemente permeable a la resina matriz para permitir una buena humectación de la película por la resina matriz. Por lo tanto, el grado de solubilidad de resina aglutinante (o insolubilidad) en una resina matriz tal como estireno, se puede controlar en una amplia gama, como se demuestra en la Tabla 2 a través de las variaciones en la relación componente acrílico/poliéster, la funcionalidad total de reticulación en los componentes acrílico y modificador y el grado de curado térmico.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para aglomerar materiales de fibra de vidrio, caracterizado porque comprende aplicar a la fibra de vidrio un polímero catiónico en el cual: a) 30 - 80% en peso del polímero se deriva de un monómero alfa,beta-etilénicamente insaturado; b) 0,1 - 15 % en peso del polímero se

deriva de un monómero alfa,beta-etilénicamente insaturado que contiene uno o mas grupos carboxilo; c) 0,1 - 15 % en peso del polímero de deriva de un monómero que tiene la fórmula general:



en donde R = H ó -CH₃; Z es -CO-O-, ó CO-NH-; Y es un radical hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; R¹ es un radical hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un radical ácido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque hasta un 15 % en peso del polímero se deriva de un monómero alfa,beta-insaturado que contiene grupos amido.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque hasta un 12 % en peso del polímero se deriva de modificadores de reticulación que tienen bifuncionalidad.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un primer componente es un polímero catiónico como antes se ha descrito y un segundo componente es una resina de poliéster insaturado.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero se encuentra en forma particulada, en solución o en emulsión.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación en peso entre polímero catiónico y poliéster es del orden de 0,1 a 10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los pesos de polímero catiónico y poli-

éster son aproximadamente iguales.

8.- Procedimiento para aglomerar materiales de fibra de vidrio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 8 JUN. 1976

ICI UNITED STATES INC.

L. GOMEZ ACEBO Y MUDELA
p. p. Firmado: L. Góme Acebo

