

6 NOV. 1978

ES

NUMERO

464086

A1

FECHA DE PRESENTACION

11-11-77

AH



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria a junta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
47071/76	11-11-76	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C; C04B; C08G	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

UN METODO DE REVESTIMIENTO DE FIBRAS DE VIDRIO PARA PROTEGERLAS DEL DETERIORO EN UN MEDIO ALCALINO.

(71) SOLICITANTE (S)

PILKINGTON BROTHERS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Prescot Road, St. Helens, Merseyside WA10 3TT - Gran Bretaña.

(72) INVENTOR (ES)

Colin Jones Cheetham y Phillip Maguire, (ambos de nacionalidad britanica), los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1           Esta invención se refiere al revestimiento de fibras  
de vidrio y más especialmente a un método de revestimiento  
de fibras de vidrio para protegerlas del deterioro en un me-  
5           dio alcalino, por ejemplo una matriz de cemento Portland. La  
invención también se refiere a fibras de vidrio revestidas  
por el método de la invención, a una composición acuosa de  
revestimiento para uso en el método de la invención y a los  
materiales compuestos de cemento formados por incorporación  
de las fibras de vidrio revestidas a una matriz de cemento.

10           El uso de fibras de vidrio como material reforzante  
en el cemento ha sido posible desde la puesta a punto de fi-  
bras de vidrio resistentes a los álcalis como las obtenidas  
a partir de composiciones de vidrio descritas y reivindicada-  
15           das en la memoria de nuestra patente británica nº 1.290.528  
y vendidas bajo el nombre comercial de "Cem-FIL" por Fibre-  
glass Limited. Las fibras de vidrio resistentes a los álca-  
lis pueden presentar duraciones variables de acuerdo con la  
composición del vidrio a partir del que se forman. La agresi-  
20           vidad del medio también puede variar; por ejemplo, la dura-  
ción obtenida en condiciones secas es mayor que la consegui-  
da cuando los compuestos de cemento realizados con fibra de  
vidrio se exponen a la intemperie a la acción de los elemen-  
tos naturales. En algunas circunstancias puede ser necesari-  
25           o conseguir una duración mayor de lo que es posible median-  
te alteraciones de la composición del vidrio o aumentar la  
duración de un vidrio sin aumentar el precio de coste de los  
ingredientes de la mezcla. En la memoria de nuestra patente  
británica nº 1.465.059 hemos descrito el uso de composicio-  
30           nes de revestimiento de fibras de vidrio que comprenden un  
material protector para reducir el deterioro de las fibras de

1 vidrio cuando se incorporan a productos cementosos, estando  
constituído el material protector como mínimo por un compues-  
to aromático monocíclico o policíclico que contiene por lo  
menos tres grupos hidroxilo en el anillo aromático o, en un  
5 compuesto policíclico, por lo menos en uno de los anillos  
aromáticos. Hemos encontrado que estos materiales protecto-  
res comunican a las fibras de vidrio una mayor duración en  
una matriz de cemento inorgánico. En nuestra solicitud de  
patente británica copendiente nº 31.016/75, también hemos  
10 descrito el uso de composiciones de revestimiento que con-  
tienen, como material protector, por lo menos un ácido dihi-  
droxibenzoico que hemos hallado que comunica mayor duración  
a las fibras de vidrio en una matriz de cemento inorgánico.  
En nuestra solicitud de patente británica copendiente número  
15 88/75, hemos descrito un método para aumentar el efecto de  
los materiales protectores descritos en las solicitudes co-  
pendientes antes mencionadas, por incorporación a la compo-  
sición de revestimiento de una resina de fenol-formaldehído  
de fase A parcialmente curada, del tipo de resol diluible  
20 con agua, que posteriormente se cura. Se cree que de esta  
forma el material protector queda atrapado, probablemente  
por medios químicos y físicos, en la matriz de resina curada  
de la que puede ser lentamente liberado.

25 Si el material protector, es decir el compuesto o com-  
puestos hidroxilados, se dispersa simplemente en un vehículo  
y después se aplica sobre la fibra, se ha hallado que es di-  
fícil garantizar la permanencia del material sobre la super-  
ficie de la fibra o en sus proximidades durante las diversas  
operaciones realizadas durante la formación de un compuesto  
30 de cemento. Creemos que para obtener una duración superior

1 a la obtenida dispersando simplemente el material protector  
en un vehículo, es necesario garantizar que el vehículo reac-  
cione químicamente con el material protector o fije física-  
mente el material protector en las proximidades de la super-  
5 ficie de la fibra, de tal manera que el material protector  
pueda ser liberado por el efecto del medio sobre la superfi-  
cie revestida de la fibra.

De acuerdo con la invención, el método de revestir fi-  
bras de vidrio para protegerlas del deterioro en un medio al-  
10 calino, como una matriz de cemento Portland, comprende las  
operaciones de aplicar a las fibras de vidrio una composi-  
ción acuosa que contiene un material formador de película so-  
luble en agua, con grupos hidroxilo alifáticos libres en la  
molécula, un éster soluble en agua formado por reacción de  
15 un ácido carboxílico aromático trihidroxilado o dihidroxila-  
do con un alcohol que contiene por lo menos dos grupos hidro-  
xilo en la molécula, y un agente reticulante y secar y curar  
la composición a temperatura elevada para producir la reti-  
culación de los grupos hidroxilo del material formador de pe-  
20 lícula y formar así un revestimiento de película termoendu-  
recible sobre las fibras de vidrio que también retiene al  
éster.

La reacción para formar el éster se lleva a cabo prefe-  
25 riblemente de tal manera que el éster contenga como mínimo  
un grupo hidroxilo alifático libre (es decir, sin reaccionar)  
en la molécula, debido a su efecto beneficioso sobre la solu-  
bilidad en agua del éster. En la etapa de secado y curado,  
se cree que el agente reticulante producirá entonces tam-  
30 bién generalmente la reticulación del grupo o grupos hidro-  
xilos alifáticos del éster con los grupos hidroxilo del mate-

1 rial formador de película.

5 Cuando las fibras de vidrio se recubren de acuerdo con el método de esta invención, se ha hallado que el éster que forma el material protector comunica un efecto considerablemente mejorado de protección de las fibras de vidrio cuando se incorporan a un material compuesto de cemento. No está claro si el efecto se consigue evitando o reduciendo considerablemente el ataque sobre la fibra de vidrio durante el fraguado inicial del cemento por liberación lenta del material protector durante este periodo o si de hecho el material protector es liberado durante un periodo mayor. Sin embargo, parece claro que reteniendo el material protector (el éster) en la composición de revestimiento mediante la invención podemos conseguir una mayor retención de la resistencia por parte del compuesto de cemento y reducir en un grado considerable la velocidad de pérdida de resistencia en comparación con la experimentada utilizando fibras resistentes a los álcalis sin ningún revestimiento protector o incluso fibras resistentes a los álcalis con un material protector dispersado en un vehículo y aplicado sobre aquéllas.

10

15

20

25 Preferiblemente el material formador de película es el producto de reacción de un compuesto epóxido con una amina secundaria de tal manera que desaparecen todos los grupos epoxi originalmente presentes, aunque en algunos casos puede ser conveniente separar solamente una parte de los grupos epoxi originalmente presentes cuando es necesario que el producto sea soluble en agua o en ácidos orgánicos diluidos, tal como ácido acético. En cualquier caso, el compuesto epóxido es preferiblemente un producto de reacción de bisfenol

30 A con epiclorhidrina. La amina secundaria puede ser dietanol-

1 amina, morfolina, piperidina o pirrol.

El material formador de película puede ser alternativamente el producto de reacción de epíclorhidrina con una amina secundaria y posterior reacción del producto con una hidroxiamina primaria tal como etanolamina.

El éster es preferiblemente un éster de ácido gálico, aunque también puede ser un éster de un ácido dihidroxibenzoico. El alcohol esterificante puede ser etilenglicol, glicerol o un polietilenglicol con un peso molecular inferior a 600.

El agente reticulante es preferiblemente un aminoplasto, con uno o más anillos de melamina y sustituido con grupos metilol y/o metilol esterificado. Los grupos metilol esterificados están esterificados preferiblemente con metanol.

El método de revestimiento de acuerdo con la invención es especialmente aplicable al revestimiento de fibras de vidrio en la forma conocida como filamento continuo, que es la forma principalmente utilizada para el reforzamiento con vidrio de los productos de cemento. Para esta aplicación, la composición acuosa se aplica preferiblemente a filamentos continuos de vidrio, a medida que los filamentos están siendo estirados a partir de una masa de vidrio fundido a través de múltiples orificios o puntas situados en la base de una boquilla. Los filamentos se agrupan en haces de filamentos o cabos y se arrollan en una formadora para dar una torta. Las tortas se secan y al mismo tiempo puede tener lugar la reacción de curado. Es preferible secar (y curar) a 120°C como mínimo, preferiblemente a 130°C, durante 6 a 12 horas. La elección exacta de las condiciones depende del tamaño de la

1       torta.

          En este caso, la composición acuosa contiene también preferiblemente un silano que favorece la adherencia del material formador de película a la superficie del vidrio y también puede contener un lubricante de engomado para reducir la fricción entre las superficies revestidas de los filamentos adyacentes.

          La invención también incluye las fibras de vidrio revestidas por el método antes indicado.

10       La invención comprende además una composición acuosa de revestimiento para uso en el revestimiento de fibras de vidrio por el método antes indicado, cuya composición contiene un material formador de película soluble en agua, con grupos hidroxilo alifáticos libres en la molécula, un éster soluble en agua formado por reacción de un ácido carboxílico aromático tri-hidroxilado o di-hidroxilado con un alcohol que contiene como mínimo dos grupos hidroxilo en la molécula, y un agente reticulante.

20       La invención incluye además un material compuesto de cemento, formado por incorporación de fibras de vidrio revestidas de acuerdo con la invención a una matriz de cemento inorgánico.

25       Ya se ha propuesto aumentar la retención de la resistencia de las fibras de vidrio resistentes a los álcalis en una matriz de cemento inorgánico mediante la incorporación de sílice reactiva en forma de material pozzolánico. Por ejemplo, en la patente británica 1.402.555 se describe el uso de pozzolana italiana y cenizas volantes pulverizadas. Hemos encontrado que la adición al cemento de una sílice reactiva, cuando se utiliza en combinación con la fibra revestida de esta

30

1 invención, produce un aumento de la retención de la resistencia mayor del que cabría esperar por simple suma de una mejora a la otra.

5 Hemos encontrado en general que hasta el 40% del cemento utilizado puede ser sustituido por una sílice activa. Creemos que el límite útil inferior es alrededor del 10 % pero ambos límites superior e inferior dependen hasta cierto punto del carácter del material utilizado, estando relacionado el límite superior con la demanda de agua y la resistencia de la matriz y el límite inferior con la reactividad de la sílice activa utilizada.

10 A continuación se describirán con más detalle algunas realizaciones específicas de la invención mediante ejemplos.

15 Al formular las composiciones de revestimiento de manera que sean adecuadas para revestir a todas las formas de fibras de vidrio, en especial la forma conocida como filamento continuo, deben cumplirse varios criterios. Los requisitos más rigurosos son probablemente los de que el revestimiento pueda ser aplicado como apresto a los filamentos de vidrio continuos a medida que son estirados desde una boquilla. En este caso, es necesario conseguir una película sobre la superficie de los filamentos de vidrio que proteja al vidrio de los daños físicos durante el procesado posterior, por ejemplo cuando los filamentos se combinan en un cabo que se arrolla en hilos o cuando el cabo o hilo se introduce en una cortadora. Esta película también debe contribuir a que los filamentos individuales se adhieran entre sí para formar un cabo o haz de fibras. Los filamentos se forman atenuando mecánicamente unas corrientes de vidrio fundido que salen de los orificios conocidos como puntas en la base de una vasija

20

25

30

1 de platino conocida con el nombre de boquilla, que se en-  
cuentra a temperatura muy elevada, y el apresto debe ser  
aplicado a los filamentos de vidrio a medida que son estira-  
dos desde la boquilla. Para conseguir condiciones de seguri-  
5 dad y de trabajo adecuadas, es preferible evitar sistemas  
que utilizan como vehículo líquido disolventes orgánicos de  
cualquier tipo o proporciones sustanciales de dichos disol-  
ventes en sistemas acuosos. Por lo tanto, esta invención se  
basa en la puesta a punto de un apresto acuoso que cumple los  
10 diversos criterios exigidos por los requisitos de transforma-  
ción en el apresto de filamentos de vidrio formados continua-  
mente y, una vez seco y tratado térmicamente, también propor-  
cionan revestimientos sobre el filamento que contiene un ma-  
terial capaz de aumentar la duración de las fibras de vidrio  
15 en un medio alcalino tal como una matriz de cemento inorgá-  
nico.

El apresto acuoso está constituido esencialmente por:

- a) por lo menos un material formador de película soluble en  
agua, conteniendo grupos hidroxilo libres,
- 20 b) por lo menos un éster soluble en agua, formado por reac-  
ción de un ácido carboxílico aromático tri-hidroxilado o  
di-hidroxilado con un alcohol que contiene como mínimo  
dos grupos hidroxilo y
- 25 c) un agente reticulante capaz de reticular a los grupos hi-  
droxilo del material formador de película para hacerlo  
termoendurecible y posiblemente también reticular el és-  
ter con el material formador de película.

Los materiales formadores de película solubles en agua,  
que contienen grupos hidroxilo libres, adecuados para uso en  
30 esta invención son materiales producidos por reacción de re-

1        sinas epóxicas con una amina secundaria, ya sea para elimi-  
nar todos los grupos epoxi presentes en la resina o la parte  
de dichos grupos que sea necesaria para comunicar solubili-  
dad en agua o para que la resina sea soluble en ácidos orgá-  
5        nicos diluídos como el ácido acético. Las resinas epóxicas  
se obtienen en general por reacción de bisfenol A con epi-  
clorhidrina. Utilizando diferentes relaciones de estos mate-  
riales con cantidades variables de un catalizador alcalino,  
es posible obtener polímeros de pesos moleculares diferen-  
10       tes. Las aminas secundarias adecuadas son la dietanolamina,  
morfolina, piperidina y pirrol. También pueden prepararse re-  
sinas por reacción directa de epiclorhidrina con una amina  
secundaria como di-n-butilamina y después reacción del pro-  
ducto con una hidroxiamina primaria como la etanolamina. La  
15       solubilización de las resinas epóxicas está descrita en las  
patentes británicas 1.129.005, 1.103.325 y 1.057.292 y los  
materiales descritos en estas memorias, producidos por reac-  
ción de una resina epóxida con una amina, son adecuados para  
uso como material formador de película de esta invención.  
20       Preferimos utilizar un material formado en la reacción de  
compuestos epóxidos del tipo descrito en las memorias antes  
citadas y aminas secundarias, habiéndose llevado a cabo la  
reacción de forma que se garantice una reacción prácticamen-  
te completa y no pueda detectarse ningún grupo epoxi por las  
25       técnicas analíticas habituales. Otros materiales formadores  
de película son los alcoholes polihídricos como los alcohó-  
les polivinílicos o los poli(acetatos de vinilo) parcialmen-  
te hidrolizados.

30       En las realizaciones preferidas de la invención, como  
ya se ha dicho antes, el éster del ácido carboxílico hidro-

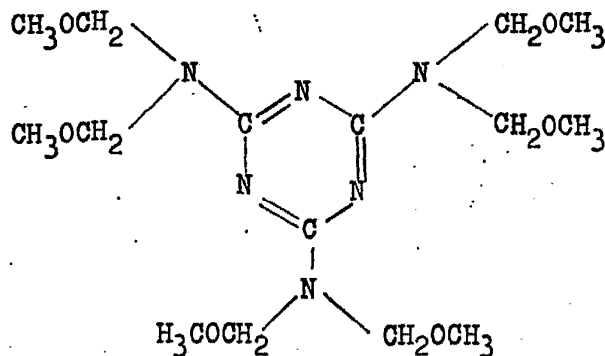
1 xilado contiene como mínimo un grupo hidroxilo libre, es de-  
cir, sin reaccionar, además del grupo esterificado, con obje-  
to de provocar la solubilidad en agua del éster. Se cree que  
5 el grupo hidroxilo libre también es capaz de reaccionar con  
el agente reticulante para combinar el éster al formador de  
película soluble en agua y con ello aumentar la retención  
del éster en el revestimiento. El agente reticulante se se-  
lecciona también de manera que actúe asimismo como reticulan-  
te del material formador de película mediante los grupos hi-  
10 droxilo del formador de película para producir una película  
tridimensional parcial o totalmente curada, con característi-  
cas termoendurecibles.

Los ácidos adecuados son los ácidos tri-hidroxicarbo-  
xílicos aromáticos como el ácido gálico y los diversos áci-  
15 dos dihidroxibenzoicos. Como alcoholes esterificantes se uti-  
liza por lo menos un alcohol dihidrico y preferiblemente un  
alcohol polihídrico, ya que es preferible que se forme un és-  
ter con un grupo hidroxilo libre como se ha indicado ante-  
riormente, que queda disponible para la reacción con el agen-  
20 te reticulante. Los alcoholes esterificantes adecuados son  
aquéllos con un peso molecular igual a 62 como mínimo, es de-  
cir, etilenglicol o los diversos polietilenglicoles, pero  
es preferible evitar los que presentan un peso molecular  
relativamente elevado porque, a medida que aumenta el peso  
25 molecular, disminuye la proporción relativa de centros acti-  
vos para la reticulación. Es preferible utilizar polietilen-  
glicoles con un peso molecular inferior a 600. Otros alcoho-  
les que pueden utilizarse son el pentaeritritol, azúcares,  
almidones, celulosas y alcoholes polivinílicos.  
30

1 En algunas circunstancias, el material formador de pe-  
lícula (a) puede ser el alcohol (b) con el que se esterifica  
el ácido carboxílico aromático, de manera que se combinan los  
componentes (a) y (b). Por ejemplo, este puede ser el caso  
5 cuando el material formador de película es un alcohol poli-  
vinílico, que se esterifica con el ácido carboxílico aromá-  
tico tri-hidroxilado o di-hidroxilado, v.g. ácido gálico,  
para formar el éster soluble en agua.

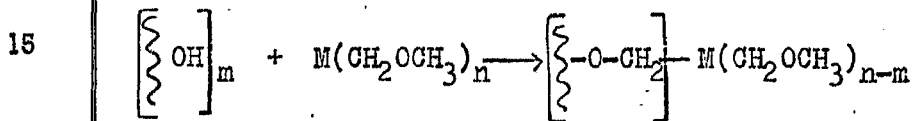
Como agente reticulante, preferimos emplear un amino-  
10 plasto, es decir, un material con uno o más anillos de mel-  
amina sustituidos con grupos metilol o metilol esterificado  
en el anillo o anillos de melamina. En el caso de los grupos  
metilol esterificados, la velocidad de reacción aumenta al  
aumentar la volatilidad del alcohol empleado, de manera que  
15 el éster metanólico reacciona más rápidamente que el éster  
n-butanólico, por ejemplo. Como se necesita un curado rápido  
en la mayoría de los casos, es preferible emplear un deriva-  
do metanólico y entre los materiales comerciales adecuados  
se encuentran el "Cymel 300", suministrado por la Cyanamide  
20 of Great Britain Limited y "Resimene 730" suministrado por  
Monsanto Limited.

El Cymel 300 tiene la siguiente estructura:

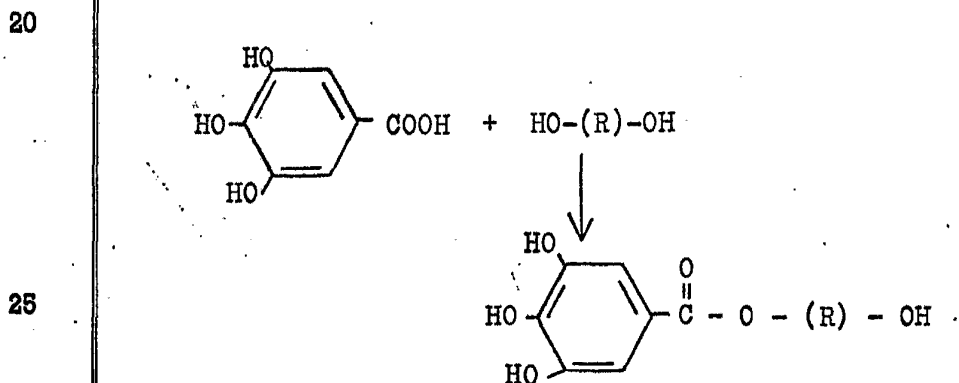


1           Se cree que el Resimene 730 tiene una estructura simi-  
lar pero algunos de los grupos amino de la molécula están sin  
sustituir y una parte de los grupos metilol no han sido es-  
terificados y por lo tanto este agente reticulante es posible-  
5           mente más reactivo. Hemos encontrado que, para nuestros fi-  
nes, esta diferencia de reactividad no tiene ninguna conse-  
cuencia y que estos materiales son intercambiables en nues-  
tras formulaciones.

10           Creemos que las reacciones químicas que ocurren para  
comunicar a la resina características termoendurecibles y ha-  
cer reaccionar químicamente el éster con el sistema resinoso  
pueden ser representadas como sigue, donde el agente reticu-  
lante aminoplasto está representado por  $M(CH_2OCH_3)_n$ :



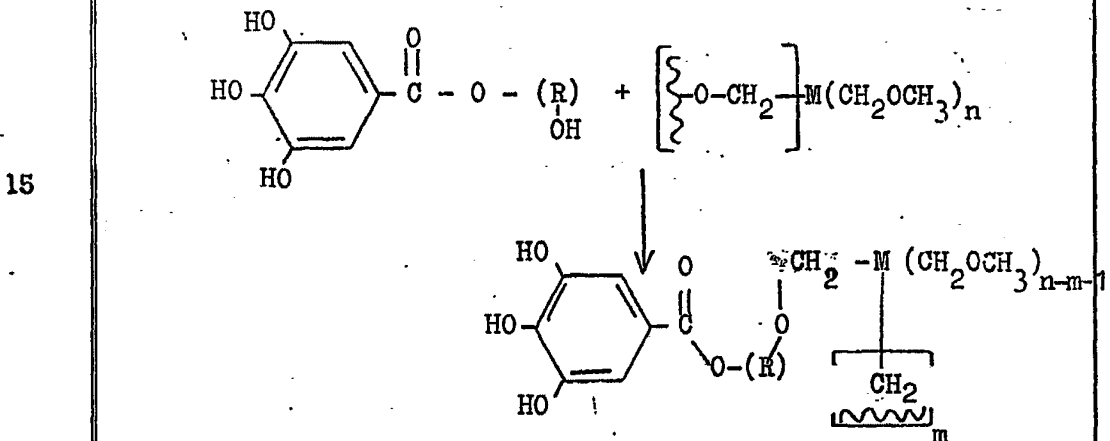
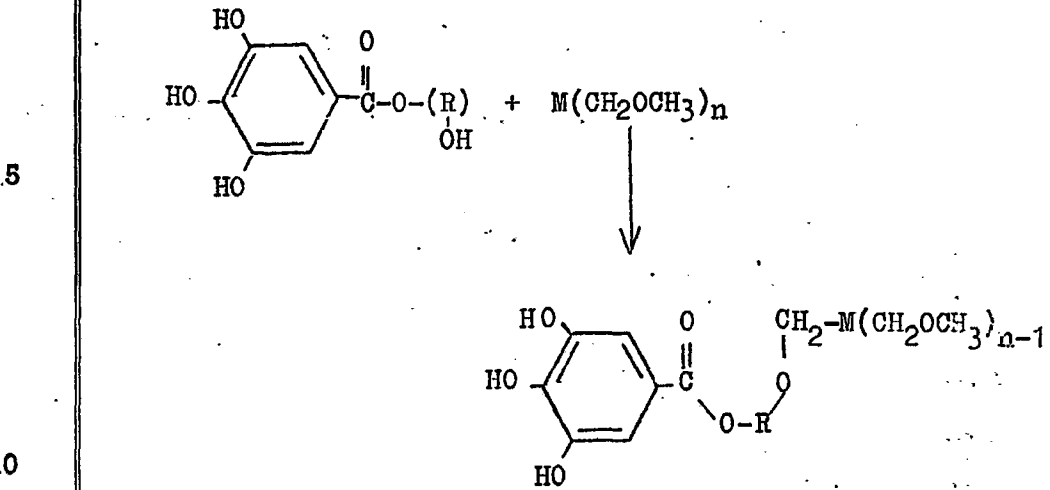
Tomando el ácido gálico como ácido carboxílico aromá-  
tico hidroxilado, la formación del éster puede ser represen-  
tada así:



donde R es una cadena alquílica, cuyo número de átomos de  
carbono está comprendido entre 2 y un límite superior que depen-  
de del grado de polimerización.

30           Las reacciones posibles entre el éster de ácido gálico

1 y el aminoplasto son:



25

30

Creemos que la acción del medio alcalino consiste en liberar el éster de la película y después saponificar para liberar el ácido libre o liberar el ácido libre directamente. Sin embargo, cualquiera que sea la teoría correcta, es evidente que la retención del éster en el revestimiento mediante reticulación del formador de película aumenta el efecto global del éster sobre la duración, probablemente por control o restricción de su liberación a la matriz acuosa de cemento. Hemos encontrado que, utilizando la misma composición de vidrio, la retención de la resistencia aumenta primero por simple aplicación del ácido libre a la fibra y aumen-

1 ta todavía más mediante el uso del mismo ácido en forma de  
éster aplicado a la fibra y todavía más reteniendo el éster  
en el revestimiento por el método de esta invención.

5 Para la aplicación a las fibras de vidrio de filamen-  
to continuo, además de los componentes esenciales antes des-  
critos, la composición de apresto contendrá, cuando sea ne-  
cesario, otros materiales que permitan formular un apresto  
adecuado. Otros componentes normalmente presentes en una for-  
mulación de apresto son los silanos que favorecen la unión  
10 del formador de película a la superficie de vidrio y los lu-  
bricantes del apresto para lubricar la superficie de vidrio.  
En la patente británica 1.057.292, pág. 1, línea 23 a pág. 2,  
línea 20, se indica que deben establecerse condiciones ri-  
gurosas con un apresto de este tipo para que resista y es evi-  
15 dente que existen diversos aditivos que favorecen la prepara-  
ción de un apresto adecuado. Hemos encontrado que no hay nin-  
guna dificultad en la formulación de una composición de  
apresto que pueda funcionar satisfactoriamente en la produc-  
ción de filamentos continuos utilizando, en la formulación  
20 de los materiales formadores de película, los ésteres y los  
agentes reticulantes antes descritos. No se ha intentado in-  
vestigar las diversas permutaciones y combinaciones de otros  
componentes que pueden ser agregados, una vez que se ha en-  
contrado que es posible formular un apresto satisfactorio y  
25 es evidente que los ingredientes esenciales no presentan nin-  
gún problema en la formulación del apresto para el experto  
en este campo.

30 Los siguientes ejemplos específicos ilustran la in-  
vención:

1

EJEMPLO 1

5

Para poner de manifiesto que las mejoras producidas por el revestimiento de las fibras de vidrio de acuerdo con la invención son debidas al uso de una combinación del material formador de película, el éster y el agente reticulante y que no se obtiene solamente con uno o dos de los componentes, se realizó una serie de ensayos comparativos que se describen a continuación.

10

Se prepararon ocho aprestos a base de la siguiente formulación general:

15

	<u>% en peso</u>
Resina formadora de película	5
Ester	10
Silano A187 ( $\gamma$ -glicidoxipropil-trietoxietoxisilano, vendido por Union Carbide), utilizado aquí como agente reticulante	0,5
Arquad 12/50 (un cloruro de alquilamonio cuaternario vendido por Armour Hess), utilizado aquí como agente humectante catiónico	0,5
Un agente reticulante	2,0
Acido acético para ajustar a pH 4-4,5	
Agua hasta 100 %.	

20

Apresto I (sin éster ni agente reticulante).

25

Se trata de un tipo conocido de composición de apresto habiéndose omitido de la formulación general anterior el éster y el agente reticulante. La resina formadora de película se forma haciendo reaccionar el éter diglicídico de bisfenol A con etanolamina para hacerlo soluble en agua.

30

Apresto II (sin agente reticulante)

La resina formadora de película en este caso es la mis-

1 ma utilizada en el Apresto I. El éster es un éster de ácido  
gálico y etilenglicol. Tampoco se incorpora aquí agente re-  
5 ticulante. El éster se prepara mezclando 1 mol de etilengli-  
col y 0,5 moles de ácido gálico, seguido de la adición de  
una cantidad catalítica (0,008 moles) de ácido toluen-4-sul-  
fónico. Se calienta la mezcla lentamente a 160°C y el agua  
de reacción se separa mediante un separador Dean-Stark. Se  
continúa calentando hasta que la esterificación ha transcu-  
10 rrido hasta el punto de que el producto presenta un conteni-  
do en ácido libre del 5-8 %. La relación molar de ácido a  
alcohol se selecciona de manera que preferentemente se for-  
ma el éster monosustituído.

Apresto III (sin éster)

15 Este apresto es igual al apresto I, pero en este caso  
se agrega un agente reticulante. Se trata del aminoplasto  
antes citado, que se encuentra en el mercado con el nombre  
de Resimine 730.

Apresto IV

20 Este apresto es igual al III, a excepción de que tam-  
bién en esta formulación se utiliza el mismo éster incorpora-  
do al apresto II. Por lo tanto, el apresto IV está de acuerdo  
con la invención.

Apresto V (sin éster)

25 Este apresto es igual al III, a excepción de que el  
agente reticulante utilizado es el aminoplasto citado ante-  
riormente, que se encuentra en el mercado bajo el nombre de  
Cymel 300.

Apresto VI

30 Este apresto solamente difiere del apresto V en que se  
agrega el mismo éster utilizado en los aprestos II y IV. Por

1 lo tanto, el apresto VI es como el apresto IV salvo en que se utiliza un agente reticulante diferente, y está de acuerdo con esta invención.

Apresto VII

5 Este apresto es igual al apresto VI a excepción de que el éster utilizado es un éster glicerólico de ácido gálico preparado mezclando 1 mol. de glicerol y 3 moles de ácido gálico. En la preparación se sigue el procedimiento descrito para el éster etilenglicólico del ácido gálico del apresto 10 II.

Apresto VIII

15 Este apresto es igual al apresto VI a excepción de que el éster empleado es un éster de polietilenglicol del ácido gálico, preparado utilizando un polietilenglicol vendido bajo el nombre comercial de PEG 300 por Union Carbide Ltd. El éster tiene un peso molecular de 300 y la relación molar de ácido a alcohol es de 1:1. La preparación del éster sigue por lo demás el procedimiento descrito al tratar del apresto 20 II.

Cada apresto se utilizó para revestir cabos de fibras de un vidrio de zirconio sustancialmente resistente a los álcalis, con la siguiente composición en porcentaje en moles:

25	SiO <sub>2</sub>	69 %
	ZrO <sub>2</sub>	9 %
	Na <sub>2</sub> O	15,5 %
	CaO	6,5 %

30 La retención de apresto por los cabos era del orden del 2 %. Después los cabos diferentemente revestidos se secaron a 130°C para producir la reticulación del material formador de película y entre el éster y el material formador de

1 película cuando había presente agente reticulante. Después  
se incrustó en un bloque de pasta de cemento Portland co-  
rriente la sección central de cada cabo revestido y se dejó  
5 fraguar durante 1 día a 100 % de humedad relativa y después  
se mantuvo durante 28 días en agua a 50°C para producir un  
efecto de envejecimiento acelerado. Se determinó la resis-  
tencia a la tracción del cabo después de aplicar el apresto  
y la resistencia a la tracción de la parte incrustada se mi-  
dió después del almacenamiento. Los resultados de estas medi-  
10 das de la resistencia en N/mm<sup>2</sup> se encuentran en la Tabla I.  
Debido a las diferencias en la composición del apresto y a  
las diferencias resultantes en el grado de daño mecánico cau-  
sado durante la preparación de los cabos para el ensayo, es  
difícil conseguir un valor de partida uniforme con fines com-  
15 parativos. Nuestra experiencia con este ensayo indica que el  
valor final después de la inmersión a 50°C no está influido  
en grado notable por el valor de partida inicial. Siempre es  
importante fiarse del comportamiento relativo en una serie  
de ensayos particulares en lugar de comparar valores absolu-  
20 tos de un ensayo a otro.

	<u>Partida</u>	<u>Después de 28 días de inmer- sión a 50°C</u>	
	Apresto I	1450	597
	Apresto II	1400	655
	Apresto III	1381	556
25	Apresto IV	1480	926
	Apresto V	1546	474
	Apresto VI	1540	785
	Apresto VII	1474	867
	Apresto VIII	1341	906

30 Se observará que los valores finales en el caso de los  
aprestos I, III y V que no contienen éster en la formulación

1 son del mismo orden. La adición del éster produce en todos  
los casos un valor final mejorado, como puede observarse en  
los aprestos II, IV, VI, VII y VIII. En el caso de los apres-  
tos IV, VI, VII y VIII, la acción de un agente reticulante  
5 ha producido una nueva mejora sobre el apresto II. Además,  
puede observarse claramente por comparación directa de los  
aprestos que solamente difieren en la presencia del éster  
que una mejora es debida al éster, es decir, comparando I  
frente a II, III frente a IV y V frente a VI.

10 EJEMPLO 2

Se realizó una serie de ensayos utilizando el mismo  
método del Ejemplo 1 para investigar los efectos de la va-  
riación de la resina formadora de película y de las dife-  
rentes proporciones de apresto retenidas sobre el cabo de  
15 fibra. También se estudió para algunos de los aprestos una  
gama de temperaturas de curado o secado.

Se utilizaron los siguientes aprestos:

Apresto IX

	<u>% en peso</u>
20 Resina del Ejemplo 1 (ver apresto I)	5
Ester de ácido gálico y etilenglicol (como en el apresto II)	10
Agente reticulante Silane A187	0,5
Agente humectante catiónico Arquad 12/50	0,5
25 Agente reticulante Cymel 300	2,0
Acido acético	2,0
Agua hasta 100 %	

Apresto X

Este es igual al apresto IX, a excepción de que la re-  
30 sina utilizada es el producto de reacción del éster diglicidíli-

1 co de propilenglicol con etanolamina, habiendo reaccionado los dos materiales para obtener una resina soluble en agua.

Apresto IV

Como el descrito en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

5

Apresto	Operación Nº	Retención, %	Temperatura de se- cado (cu- rado)	Partida	28 días a 50°C	56 días a 50°C
IX	1	3 %	120°C	1070	889	
	2	1,5%	130°C	1071	866	
X	1	0,8%	130°C	904		647
	2	0,8%	secado A.F.	760		588
	3	0,8%	secado A.F.	827		556
	4	2,0%	130°C	1071	866	742
IV	1	2,0%	120°C	1141	747	
	2	1,8%	160°C	1171	628	
	3	2,0%	130°C	1000	808	
	4	3,3%	120°C	1193	731	
	5	9,3%	120°C	1345	927	
	6	11,3%	120°C	1571	873	
	7	1,9%	105°C	1071	682	
	8	2,2%	130°C	1156	864	
	9	1,4%	190°C	932	589	

10

15

20

25

La indicación "secado A.F." indica que el apresto fue secado y curado calentando con alta frecuencia, siendo la temperatura efectiva de 120°C como mínimo. Puede observarse que la retención de la resistencia en agua a 50°C, está influida por la cantidad de apresto absorbida. En el estirado continuo de las fibras de vidrio es difícil pasar de una absorción del 3 % con estos aprestos. Para obtener los valores más altos empleados con el apresto IV, operaciones 5 y 6, fue necesario usar una técnica de sobre-recubrimiento. También se observará que las resistencias medidas al cabo de 28 días a 50°C son del mismo orden de magnitud que las obtenidas al cabo de 28 días en el Ejemplo 1, a pesar de las diferencias en las resistencias de partida.

EJEMPLO 3

30

Se preparan unos tableros de compuestos de cemento reforzados con fibra de vidrio utilizando un método de rociada-

1 desaguado, en el que el cemento y las fibras de vidrio en hebras cortadas se rocían en un molde y se desaguan por succión.

El cemento utilizado tiene la siguiente constitución:

5

Cemento Portland de endurecimiento rápido Ferrocrete	30
Arena	10
Agua	15

10 La relación final de agua/cemento en el tablero acabado se ajusta a 0,3 y el contenido en vidrio es del 5 % (calculado sobre el peso de vidrio seco/peso de sólidos + agua).

La fibra de vidrio utilizada tiene la composición indicada anteriormente y ha sido aprestada con el apresto X del Ejemplo 2. Cada tablero se cortó en muestras de 150 x 50 mm x 8 mm de espesor y las muestras se fraguaron durante 1 día a 15 100 % de humedad relativa, seguido de 6 días en agua a 22°C. Después se mantuvieron en agua a 50°C y se ensayaron a diversos intervalos de tiempo durante hasta 3 meses. Se midieron el módulo de ruptura (MOR) y la resistencia a los impactos como sigue (MOR en N/mm<sup>2</sup>, resistencia a los impactos en Nmm/mm<sup>2</sup>).

20

25

Operación	Partida	14 días	28 días	56 días	3 meses
Apresto 1 - MOR	33,3	32,6	30,4	23,9	
X IMP	28,3	15,4	12,7	9,9	
2 - MOR	36,4	32,5	28,8	23,0	19,1
IMP	22,0	14,8	10,8	7,7	6,0
Control MOR	38,1	19,4	16,8	15,4	13,6
(Apresto I) IMP	28,5	5,6	3,3	2,0	2,0

30 Puede observarse que, con los ensayos acelerados durante un periodo de tiempo relativamente largo, igual a muchos años en servicio, los tableros que contienen las fibras revestidas de acuerdo con esta invención presentan marcadas me-

1 joras tanto en el valor del MOR como en la resistencia a los  
impactos sobre el control.

EJEMPLO 4

5 Se preparan unos tableros de compuestos de cemento re-  
forzado con fibra de vidrio utilizando un método de rociada-  
desaguado en el que el cemento y las fibras de vidrio de he-  
bras cortadas se rocían en un molde y se desaguan por succión.  
El cemento utilizado tiene la siguiente composición:

10

Cemento supersulfatado	30
Agua	13,5

15 La relación final agua/cemento en el tablero acabado  
es de 0,26 y el contenido en vidrio es del 5 % (calculado so-  
bre el peso de vidrio seco/peso de sólidos + agua). La fibra  
de vidrio utilizada tiene la composición indicada anterior-  
mente y ha sido aprestada con el apresto X del Ejemplo 2. Ca-  
da tablero se cortó en muestras de 150 x 50 mm x 8 mm de es-  
pesor y las muestras se fraguaron durante 1 día a 100 % de  
humedad relativa seguido de 28 días en agua a 22°C. Después  
20 se mantuvieron en agua a 50°C y se ensayaron a diversos in-  
tervalos durante hasta 3 meses. Se midieron el módulo de rup-  
tura (MOR) y la resistencia a los impactos como sigue (MOR  
en N/mm<sup>2</sup>, resistencia a los impactos en Nmm/mm<sup>2</sup>).

25

<u>Operación</u>	<u>Partida</u>	<u>14 días</u>	<u>28 días</u>	<u>56 días</u>	<u>3 meses</u>	
Control (sin material protector)	MOR	26,7	26,1	24,6	19,7	19,7
	Impacto	20,4	12,3	7,6	6,3	4,3
Apresto X	MOR	36,1	39,7	41,3	42,0	42,2
	Impacto	21,4	22,1	17,3	19,4	18,4

30 Por lo tanto, de nuevo se observa una marcada mejora  
en los tableros por incorporación de fibras de vidrio recu-  
biertas de acuerdo con esta invención.

EJEMPLO 5

1 Como ya se ha dicho, se ha observado un nuevo aumento  
de la duración de las fibras de vidrio en el cemento cuando  
el cemento contiene sílice reactiva en forma de material  
5 pozzolánico. Este ejemplo pone de manifiesto el efecto de  
utilizar una cierta proporción de una harina de sílice fina  
(diatomita danesa vendida con el nombre de Damolin, consti-  
tuida por 81,5 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , con un tamaño de partícula  
tal que el 50 % es inferior a 30 micras y ninguna es supe-  
rior a 200 micras, determinado por el método del contador  
10 Coulter), con el mismo cemento Portland de endurecimiento rá-  
pido Ferrocete utilizado en el Ejemplo 3. Se preparan unos  
cabos de fibras de vidrio resistentes a los álcalis de la  
composición indicada anteriormente, estando algunas de ellas  
15 revestidas con un apresto corriente de poli(acetato de vini-  
lo) (PVA) y otras con el apresto X como se describe en el  
Ejemplo 2. Las porciones centrales de los cabos se incorpo-  
ran a bloques de pasta de cemento. Para cada tipo de cabo re-  
vestido, algunos de los bloques son de cemento Portland Fe-  
20 rrocete al 100 % y otros están constituidos por 80 % de ce-  
mento Portland Ferrocete y 20 % de diatomita danesa. Los  
bloques se mantienen durante 2 meses en agua a  $50^\circ\text{C}$  para pro-  
ducir un envejecimiento acelerado y después se ensaya la re-  
sistencia a la tracción de los cabos.

25 Los resultados en  $\text{N/mm}^2$  son los siguientes:

Los porcentajes entre paréntesis indican la mejora so-  
bre el cabo de fibra con apresto de PVA en el cemento Portland  
al 100 %.

	<u>Ferrocemento 100 %</u>	<u>Ferrocemento 80 %, diatomita danesa 20 %</u>
1	Fibra con apresto de PVA	640 (39,1 %)
5	Fibra con apresto X	920 (100 %)

10 Por lo tanto, la mejora obtenida utilizando el apresto X en el cemento que incorpora 20 % de harina de sílice es mayor que la suma de las mejoras encontradas utilizando el apresto X en el cemento Portland al 100 % o empleando 20 % de harina de sílice en el cemento con la fibra con el apresto convencional, indicando así que se ha producido un efecto sinérgico entre la composición de apresto de esta invención y la harina de sílice.

15 EJEMPLO 6

15 Se han realizado nuevas investigaciones en la misma línea del Ejemplo 5 utilizando el mismo cemento Portland de endurecimiento rápido Ferrocemento con proporciones variables de unas cenizas volantes pulverizadas pozzolánicas (PFA) y  
20 harina de sílice en forma de diatomita danesa (Damolin descrito anteriormente) y de una harina de sílice vendida bajo el nombre comercial de Elkem que está constituida por 96,7 % en peso de SiO<sub>2</sub> con un tamaño de partícula tal que el 50 % son menores de 30 micras y ninguna mayor de 110 micras, determinado por el método del contador Coulter. Se utilizaron  
25 cabos de la misma fibra de vidrio que antes, aprestados con tres aprestos diferentes con fines comparativos, a saber: (1) el apresto convencional de PVA, (2) un apresto como el descrito en nuestra patente británica Nº 1.465.059 que incorpora pirogalol como material protector dispersado en un vehícu  
30

1 lo y (3) el apresto X descrito anteriormente. Se midió la resistencia a la tracción de los cabos al cabo de diversos periodos de tiempo con los siguientes resultados:

5	Matriz	Revestimiento de apresto	Resistencia a la tracción del cabo en cemento (N/mm <sup>2</sup> )			
			Tiempo en agua a 50°C (meses)			
			0	1	2	
10	Cemento Ferrocete 100 %	PVA	1200	530	460	
		Pirógalol	1120	670	560	
		Apresto X	1190	750	570	
15	60 % Ferrocete 40 % Pozzolan PFA	PVA	1290	670	530	
		Pirógalol	1210	840	780	
		Apresto X	1350	980	840	
20	90 % Ferrocete 10 % Diatomita danesa	Apresto X	1220	1070	720	
		80 % Ferrocete 20 % diatomita danesa	PVA	1120	790	640
		Apresto X	1230	1080	920	
25	60 % Ferrocete 40 % diatomita danesa	PVA	1140	1060	830	
		Apresto X	1180	1240	1030	
		90 % Ferrocete 10 % sílice Elkem	Apresto X	1420	920	730
30	80 % Ferrocete 20 % sílice Elkem	PVA	1160	720	560	
		Apresto X	1420	1010	850	
		60 % Ferrocete 40 % sílice Elkem	PVA	1080	980	940
		Apresto X	1330	1260	1230	

Estos resultados confirman el aumento adicional de duración conseguido utilizando una composición de apresto de acuerdo con la invención con un cemento que incorpora de 10 a 40 % de sílice reactiva.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de revestimiento de fibras de vidrio para protegerlas del deterioro en un medio alcalino, tal como una matriz de cemento Portland, cuyo método comprende las ope-

1 raciones de aplicar a las fibras de vidrio una composición  
acuosa que contiene un material formador de película solu-  
ble en agua y secar y curar la composición a temperatura ele-  
vada, que se caracteriza porque el material formador de pelí-  
5 cula contiene grupos hidroxilo alifáticos libres en la molé-  
cula y la composición también contiene un éster soluble en  
agua formado por reacción de un ácido carboxílico aromático  
trihidroxilado o dihidroxilado con un alcohol que contiene  
10 como mínimo dos grupos hidroxilo en la molécula, un agente  
reticulante y opcionalmente, un silano y/o un lubricante,  
con lo que el secado y curado de la composición produce la  
reacción de reticulación de los grupos hidroxilo del material  
formador de película para formar así un revestimiento de pe-  
lícula termoendurecible sobre las fibras de vidrio que tam-  
15 bién retiene al éster.

2.- Un método según la Reivindicación 1, caracteriza-  
do porque el éster contiene por lo menos un grupo hidroxilo  
alifático libre(è decir, sin reaccionar) en la molécula.

20 3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, carac-  
terizado porque el material formador de película es el pro-  
ducto de reacción de un compuesto epóxido con una amina se-  
cundaria, de tal forma que se eliminan todos los grupos epoxi  
originalmente presentes.

25 4.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, carac-  
terizado porque el material formador de película es el pro-  
ducto de reacción de un compuesto epóxido con una amina se-  
cundaria de tal manera que se elimina la proporción de los  
grupos epoxi originalmente presentes necesaria para que el  
30 producto sea soluble en agua o en ácidos orgánicos diluidos,  
como el ácido acético.

- 1           5. Un método según las Reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque el compuesto epóxido es el producto de reacción de bisfenol A con epiclorhidrina.
- 5           6. Un método según las Reivindicaciones 3, 4 ó 5, caracterizado porque la amina secundaria es dietanolamina, morfina, piperidina o pirrol.
- 10         7. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el material formador de película es el producto de reacción de epiclorhidrina con una amina secundaria y reacción posterior del producto obtenido con una hidroxiamina primaria como la etanolamina.
- 15         8. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el éster es un éster de ácido gálico.
- 20         9. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el éster es un éster de un ácido dihidroxibenzoico.
10. Un método según las Reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el alcohol esterificante es etilenglicol, glicerol o un polietilenglicol con un peso molecular inferior a 600.
- 25         11. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, caracterizado porque el agente reticulante es un aminoplasto que contiene uno o más anillos de melamina y está sustituido con metilol y/o grupos metilol esterificados.
12. Un método según la Reivindicación 11, caracterizado porque los grupos metilol esterificados están esterificados con metanol.
- 30         13. Un método según cualquiera de las precedentes rei-

1 vindicaciones, caracterizado porque la composición acuosa  
es aplicada a filamentos continuos de vidrio a medida que  
los filamentos están siendo estirados desde una masa de vi-  
5 drio fundido a través de una boquilla y el secado y el curado  
se realizan después de que los filamentos han sido agrupa-  
dos en haces o cabos y arrollados sobre un conformador pa-  
ra formar una torta.

10 14.- Un método según la Reivindicación 13, caracteri-  
zado porque la composición acuosa también contiene un silano  
que favorece la adherencia del material formador de pelícu-  
la a la superficie de vidrio.

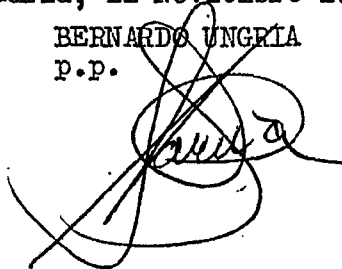
15 15.- Un método según las Reivindicaciones 13 ó 14,  
caracterizado porque la composición acuosa también contiene  
un lubricante de apresto para reducir la fricción entre las  
superficies revestidas de los filamentos adyacentes.

20 16.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por  
"UN METODO DE REVESTIMIENTO DE FIBRAS DE VIDRIO PARA PROTE-  
GERLAS DEL DETERIORO EN UN MEDIO ALCALINO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva, que consta de venti nueve pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 11 Noviembre 1.977

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



1

5

10

15

20

25

30