

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	466111	10 AI
FECHA DE PRESENTACION	18 ENE. 1978	

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77 01386	19 Enero 1977	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C/C03B	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES PARA EL REVESTIMIENTO DE FIBRAS DE VIDRIO

71 SOLICITANTE (S)
SAINT-GOBAIN INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
NEUILLY/SUR/SEINE(Francia) 62 Boulevard Victor Hugo

72 INVENTOR (ES)
Jacques MOLINIER, Jacques MAHLER, Gilbert BOCQUET, Bernard de Massey Robert HOLTSMANN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
AGENTE: FCO JAVIER PLAZA

1 La presente invención es relativa a composicio-
nes acuosas para el revestimiento de fibras de vidrio
destinadas especialmente al refuerzo de resinas sin-
téticas termoendurecibles o termoplásticas. Compren-
5 de también el procedimiento de fabricación de fibras
de vidrio de alta resistencia en tracción por la cual
estas composiciones acuosas son aplicadas sobre las
fibras.

10 Las fibras de vidrio son fabricadas de forma co-
nocida por estirado de hilos de vidrio fundido salien-
do de los orificios de una hilera. Estos hilos de vi-
drio son afinados para formar filamentos continuos por
medio de un estirado realizado por enrollamiento de los
filamentos, después de su concentración bajo forma de un
15 hilo, sobre un soporte llevado por una bobinadora giran-
do a gran velocidad. Antes de ser unidos bajo forma de
hilo, los filamentos son revestidos de un ensimaje por
paso sobre un órgano ensimador alimentado en continuo.

20 El ensimaje es aplicado con el fin de impedir la
abrasión mútua y la rotura de los filamentos individua-
les cuando el hilo es sometido a cierto número de trans-
formaciones en el momento de su fabricación o de su pue-
ta en práctica. En particular si el hilo debe sufrir -
25 ciertas operaciones textiles, tales como retorcido, ca-
bleado, urdidura, canillage o tejido, antes de ser in-

1 corporado a la resinas orgánicas a reforzar, es necesario cubrirle de un ensimaje teniendo una buena acción protectora y lubricante para que soporte los frotos en el momento de su paso a gran velocidad en los órganos
5 de guía. El ensimaje tiene también por finalidad procurar una adherencia o una cohesión suficiente de los filamentos entre ellos, dando así al hilo una buena integridad. Las condiciones de protección contra la abrasión y la integridad son esenciales cuando el hilo debe sufrir el conjunto de las operaciones de transformación textiles citadas precedentemente.
10

 Por otra parte, en el caso de la aplicación de los hilos o de los tejidos para reforzar las materias plásticas, el ensimaje debe presentar una buena compatibilidad con las matrices a reforzar y mejorar la adhesión de los hilos a estas matrices, de forma que se obtengan
15 estratificaciones teniendo buenas cualidades mecánicas y dieléctricas.

 El ensimaje es en general una solución o una dispersión acuosa, compuesta esencialmente de uno o varios agentes pegajosos o filmógenos teniendo una acción sobre la integridad de los hilos, lubricantes para la protección de los filamentos y de los hilos contra la abrasión, y de agentes de puenteado para favorecer
20 la adhesión de los filamentos a las matrices orgánicas
25

1 a reforzar.

5 Diversos añadidos tales como los productos que es
tabilizan las emulsiones, productos antiestáticos, an-
tifungicos o agentes humedecedores, pueden aún añadir-
se a estas composiciones de ensimaje según el dominio
de aplicación ulterior de los hilos.

10 Los hilos ensimados pueden ser utilizados bajo for
ma de hilos cortados y son entonces sometidos directa-
mente a la operación de corte, después del fibraje o -
después de la formación de conjuntos (reunión de hilos
paralelos sin torsión); estos hilos cortados son segui-
damente incorporados a las resinas sintéticas termoplás-
ticas o termoendurecibles. Los hilos pueden también ser
15 utilizados bajo forma de hilos continuos, retorcidos -
o no, y empleados en tal caso también, tanto para las
aplicaciones textiles como para el refuerzo de dichas
resinas.

20 La presente invención es relativa, en particular,
a ensimajes que permitan fabricar hilos aptos a soportar
las tensiones importantes, a las que están sometidos en
el momento de las transformaciones o utilizations ulte-
riores, tales como el retorcido, cableado, urdidura, te-
jido, revestimiento, trenzado, enrollamiento de filamen-
tos o corte. Los ensimajes, según la invención, conducen
25 a hilos que presentan, no solamente una buena integridad

1 y una buena adhesión a las matrices a reforzar, sino
que permiten también la disminución considerable del
número de roturas de filamentos, y mejorar el rendimien
to, en el momento de las operaciones de transformación.

5 La invención consiste en composiciones conteniendo,
además de los constituyentes de base habituales pa
ra el revestimiento de fibras de vidrio, al menos un
componente de una familia de órgano-silanos, cuya fór-
mula se da a continuación en la descripción y de la -
10 cual, una característica particular es aumentar consi-
derablemente la resistencia a la tracción de los hilos
sin, por lo tanto, afectar sus otras propiedades y en
particular su comportamiento en el momento de las ope-
raciones textiles.

15 Para revestir fibras de vidrio destinadas, bajo -
forma de hilos continuos, para reforzar las materias -
plásticas, es bien conocido que se utilizan ensimajes
acuosos conteniendo:

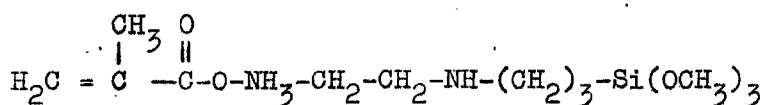
- 20 - agentes encoladores, tales como el acetato de po
livinilo, las resinas acrílicas, los poliésteres,
las resinas epoxi, los poliuretanos;
- agentes lubricantes;
- y/o al menos, un compuesto del tipo órgano-sila
no.

25 Este último sirve entonces de agente de puenteado

o de unión entre el vidrio y las resinas orgánicas, y asegura así una buena compatibilidad de las fibras de vidrio con las resinas a reforzar. Sin embargo, los órgano-silanos empleados más a menudo en estos ensimajes, tales como el γ -aminopropiltriethoxisilano, el vinil-triacetoxisilano, el N- β -amino-etil- γ -amino-propiltrimetoxisilano, el γ -metacriloxipropil-trimethoxisilano, el feniltrimethoxisilano, el vinil-tri- (β -metoxietoxisilano), no mejoran prácticamente la resistencia a la tracción de los hilos ensimados y no les confieren más que la propiedad de adhesión a la matrices a reforzar. Es igualmente para otros órgano-silanos de la operación anterior más raramente utilizados, tales como el poliaminopropil-trimethoxisilano o el β - (3,4-epoxi ciclohexil) ethil-trimethoxisilano, o el para-aminofeniltrihydroxysilano. Por otra parte, cuando los hilos recubiertos de estos ensimajes conocidos son, primeramente tejidos para ser utilizados seguidamente bajo forma de tejido, al refuerzo de las materias plásticas, los diversos compuestos del tipo órgano-silanos incorporados, no permiten obtener hilos que posean una integridad, un poder resbaladizo y una resistencia a la tracción suficiente para que las operaciones de torsión, de puesta sobre el enjuleo y de tejido, sean efectuadas sin rotura de filamentos y otras dificultades. Estas disminuyen entonces

1 considerablemente el rendimiento de las operaciones y la calidad de los tejidos.

Para esta misma aplicación, la publicación de patente francesa 2 259 127 ha propuesto también ensimajes acuosos conteniendo un almidón parcialmente cocido, una cera de parafina, un emulsificador, un lubricante catiónico y el órgano-silano de fórmula:



10 Sin embargo, la composición precedente parece ser la única en procurar hilos que conducen a resultados satisfactorios, en el momento de las operaciones textiles. En efecto, es preciso que el reemplazo de este órgano-silano por otro silano, tal como el γ -metacriloxipropiltrimetoxisileno deteriore totalmente la aptitud de los hilos a soportar operaciones textiles. Además, la adición de este compuesto del tipo órgano-silano en los ensimajes, no permite constatar una mejora de la resistencia a la tracción de los hilos, contrariamente al empleo de los órgano-silanos particularmente activos, propuestos por la presente invención.

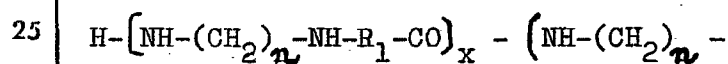
25 Según la presente invención, la adición en las composiciones de ensimaje para fibras de vidrio, de uno o varios silanos específicos, constituyendo el grupo definido a continuación, mejora de forma sorprendente la re

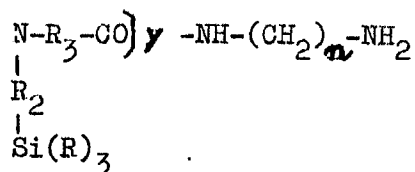
1 sistencia a la tracción de los hilos ensimados, es de-
 cir, los valores de las tensiones de rotura en tracción,
 esto en una proporción que alcanza generalmente del 20
 al 60%, según los tipos de hilos y los componentes del
 5 ensimaje, sin degradar las otras propiedades de estos
 hilos.

Las composiciones acuosas objeto de la invención,
 contienen esencialmente los elementos siguientes, cuyas
 proporciones son expresadas en el conjunto de la des-
 10 cripción, en partes ponderales de materias activas para
 100 partes del total:

- 0,5 a 15% de agente (s) encolante, (s);
- 0,1 a 2% de al menos un órgano-silano del grupo
 15 constituido por los órganos-silanos comprendiendo
 una cadena orgánica del tipo poliazamida y por -
 los órgano-silanos cuya cadena orgánica compren-
 de, al menos, un radical fenil y al menos dos gru-
 pos amino secundario o terciario,
- 0 a 7% de lubricante (s),
- 20 - 0 a 2% de otro sileno o de un agente de puentea-
 do vidrio-resina cualquiera,
- complemento: agua desmineralizada.

Los organo-silanos de cadena orgánica del tipo po-
 liazamida propuestos, responden a la fórmula siguiente:





en las que:

$0,5 \leq \frac{x}{y} \leq 15$; $2 \leq n \leq 6$ y de preferencia $n = 2$ ó 3 .

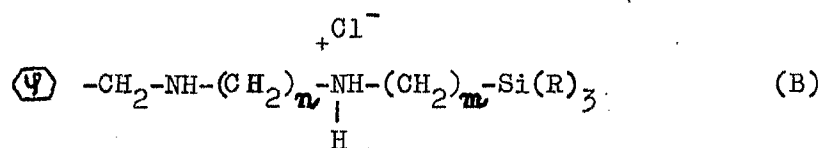
R es un radical metoxi, etoxi, propoxi, *n*-butoxi o β -metoxietoxi.

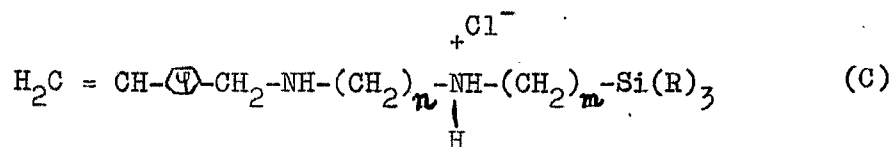
R₁ y R₃ son radicales divalentes, alquilenos conteniendo 1 a 3 átomos de carbono.

R₂ representa un radical divalente, alifático, cicloalifático o aromático, sustituido o no.

Los diversos procedimientos de fabricación de estos compuestos, la naturaleza de los radicales y los valores de X e Y en función del procedimiento utilizado, son en particular descritos en la patente americana -- 3 746 738.

Los organo-silanos cuya cadena orgánica comprende al menos un radical fenil, y al menos dos grupos amino secundario o terciario, teniendo una actividad particularmente importante sobre la resistencia de la tracción de los hilos ensimados, responden a las fórmulas siguientes:





en los cuales:

$2 \leq n \leq 6$, de preferencia $n = 2$ ó 3

$1 \leq m \leq 10$, de preferencia $1 \leq m \leq 4$

R es un radical metoxi, etoxi, propoxi, *n*-butoxi o β -metoxietoxi.

La ventaja inesperada de resistencia a la tracción de los hilos, unida a la adición de al menos uno de los organo-silanos propuestos, se obtiene independientemente de los constituyentes de base del ensimaje a pesar de la naturaleza diferente de éstos, según la utilización ulterior de los hilos, reforzando directamente materias plásticas o transformaciones textiles intermedias, tales como el tejido. Por otra parte, no se acompaña de ninguna degradación de las propiedades, tales como la integridad, la presentación de los hilos, su adhesión a las matrices a reforzar, su resistencia a la abrasión, su aptitud a sufrir las operaciones de puesta en práctica ulterior o de transformación textil, propiedades que varían, desde luego, según las diversas composiciones de ensimaje utilizadas.

Se trata de una ventaja considerable y sorprendente, que se revela particularmente interesante cuando los

1 hilos son destinados a sufrir tensiones de frotación y
de tensiones muy importantes, en particular en el curso
de las operaciones de transformación textil. Se ha obser
vado, en efecto, que los hilos ensimados con las compo
5 siciones objeto de la invención sufren estas operaciones
con una disminución del número de roturas de filamentos
de la cantidad de pelos, o del enmarañamiento de los hi
los en el curso de su paso en los órganos de conducción.
Esta reducción del número de roturas durante el retorci
10 do, la urdidura o el tejido permiten operar a velocidades
más elevadas que terminan, por consecuencia, mejorando -
los rendimientos de fabricación. Estas mejoras permiten
también obtener tejidos teniendo una mejor presentación
y poseyendo como los hilos, o los conjuntos de hilos, -
15 que sirven a su elaboración, una mejor resistencia a la
tracción.

Además, del aumento considerable de resistencia a
la tracción de los hilos, aportado por la introducción
en los ensimajes de los órgano-silanos, definidos confor
20 me a la invención, es importante señalar que éstos presen
tan, además, la propiedad de tener buenos agentes de unión
vidrio-resina orgánico y de asegurar la cohesión entre la
matriz a reforzar y los hilos o los tejidos. Las dos pro
piedades, a saber, el aumento de resistencia a la trac
25 ción y la buena unión vidrio-resina orgánica, se encuen

1 tran pues reunidas en presencia de estos órgano-silanos
contrariamente a lo que ocurre con los órgano-silanos -
clásicos, conocidos y utilizados hasta el momento como
agente de unión entre el vidrio y las resinas a reforzar.
5 Del hecho de este cúmulo de las dos funciones por un mis-
mo compuesto órgano-silánico, los ensimajes, según la -
invención, para hilos destinados a reforzar las resinas
orgánicas, contienen, además de los agentes pegajosos -
usuales, al menos un órgano-silano del grupo definido an-
10 teriormente, reemplazando el órgano-silano habitualmente
empleado como agente de unión vidrio-resina orgánico. -
Sin embargo, es posible utilizar en estos ensimajes, una
mezcla de órgano-silanos clásicos del uso anterior y de
órgano-silanos que tienen la propiedad de aumentar la re-
15 sistencia a la tracción de los hilos.

Entre los ensimajes objeto de la invención, las com-
posiciones preferidas son las siguientes (expresadas en
partidas en peso de materias activas para 100 partidas de
ensimaje):

- 20 - 1 al 10% de al menos un agente encolante, tal co-
mo un polímero acrílico, un acetato de polivinilo,
una resina epoxi, una resina poliéster, o un poliu-
retano;
- 0,05 a 5% de lubricante (s) no iónico (s);
- 25 - 0,1 a 2% de al menos un órgano-silano del grupo

- 1 constituido por los órgano-silanos, comprendiendo
una cadena orgánica del tipo poliazamida y los ór-
gano-silanos cuya cadena orgánica comprende al me-
nos un radical fenil y al menos dos grupos de ami-
5 na secundaria o terciaria;
- 0 a 5% de lubricante (s) catiónico (s);
 - 0 a 3% de encolante, tal como la gelatina;
 - 0 a 2% de otro silano o de un agente de puentado
vidrio-resina cualquiera,
 - 10 - complemento: agua desmineralizada.

Entre los lubricantes no iónicos, generalmente -
utilizados en tales composiciones, pueden citarse, por
ejemplo, las emulsiones de polietileno, las derivaciones
no iónicas de polietilenoglicol o los alquilfenoles oxie-
15 tilenos. Se emplean más a menudo como lubricantes ca-
tiónicos, condensadores de ácidos grasos sobre los amino
alcoholes, polietoxilados, o derivados aminados de cuer-
po graso.

20 Según la presente invención los órgano-silanos del
grupo definido precedentemente pueden aún ser introduci-
dos en las composiciones de ensimaje para hilos que, ba-
jo forma de ensambladura continua o de hilos directos ba-
jo hilera, son incorporados, por ejemplo, en resinas po-
liésteres, viniléster, epoxi o fenólicas, según una téc-
25 nica de enrollamiento. En este caso, el agente encolante

1 contenido en el ensimaje es de preferencia, ya una resi
na poliéster, ya una resina epoxi o una mezcla de éstas
según la naturaleza de la matriz orgánica a reforzar. -
Todavía la presencia de estos órgano-silanos aporta ven
5 tajadas de resistencia a la tracción de los hilos ensambla
dos y disminuye el riesgo de rotura de hilos en el cur
so de la operación de enrollamiento, por una parte, y -
por otra, permite obtener una unión vidrio-resina, al -
menos tan buena como los órgano-silanos clásicos.

10 Por las mismas razones es ventajoso también intro
ducir, al menos uno de estos órgano-silanos en las compo
siciones de ensimaje para hilos que, bajo forma de en
sambladura, deben ser ulteriormente desenrollados a gran
velocidad, a fin de que sufran la operación de corte.
15 Se reencuentran entonces en el curso de esta operación,
las ventajas ya citadas relativas al número de roturas
de hilos y al rendimiento, ventajas resultantes de la -
resistencia en tracción elevada de los hilos.

20 La adición a los ensimajes de los órgano-silanos -
definidos conforme a la presente invención, en propor
ciones que sobrepasan el límite superior del 2% en peso,
no aporta ninguna mejora en lo que concierne a la resis
tencia a la tracción de los hilos y puede ocasionar, -
además, ya sea una modificación importante de la rigidez
25 de estos hilos, ya sea una disminución de la protección

1 de los hilos, provocando una aparición de filamentos rotos en el curso de las operaciones de transformación ulteriores.

5 Bien entendido que el empleo de estos órgano-silanos para el sobreensimaje o la enducción de hilos, habiendo recibido previamente bajo hileras un ensimaje clásico, presenta ventajas análogas.

10 En los ejemplos siguientes relativos a cualquier forma de realización particular, poniendo en evidencia ciertas ventajas de la invención, la resistencia en tracción de los hilos ha sido expuesta independientemente de la sección o del título de estos hilos, es decir, bajo forma de valores de tensiones de rotura a la tracción. Cada valor corresponde a un medio establecido a partir de varios ensayos.

15 -Ejemplo 1 - Se prepara un ensimaje para hilos destinados a reforzar las matrices orgánicas, bajo forma de tejidos. La composición de este ensimaje, expresada, en partidas de peso de materias activas para 100 partes de ensimaje, es la siguiente:

% materias activas

25 -agente encolante: Copolímero acrílico de acilonitrilo, acrilamida y ácido acrílico en proporciones respectivas de 45%,

1	50%, 5%	3,5
5	-agente co- encolante: resina epoxi a base de bisfenol A y de epiclor- hidrina (índice de epoxi, 1,60 Eq/Kg), modifica al 50% por la dietanolamina en el éter monometílico del etileno glicol	0,25
	<u>% materias activas</u>	
10	-lubrificante no iónico a base de monolauretano de polietileno glicol 300, de dioleato de polie- tileno glicol 600 y dioleato de monoetileno glicol	1,5
15	-órgano-silano de fórmula general (c) con R= metoxi, n=2, m=3:	0,25
	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{Cl}^-}{\underset{\text{H}}{\text{N}^+}} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0,25
20	-agua desmineralizada	complemento a 100.
	El copolímero acrílico utilizado presenta una so- lución a pH=7,8 y a la concentración del 41% una visco- sidad de 3900 cPo a 20°C, viscosidad medida con viscosi- metro Brookfield, velocidad 20, módulo 4.	
25	Se forma primeramente una solución al 5% de este	

1 copolímero acrílico, neutralizado parcialmente por la
trietanolamina, metiendo ésta en el agua a 15-20°C, y
se ajusta el pH a 5. El lubricante no iónico previa-
mente diluido por el 50% de agua y puesto en pH, com-
5 prendido entre 5 y 5,5, es incorporado a esta solución
Por otra parte, la resina epoxi en solución al 10% y
al pH=5 es añadida a la mezcla precedente.

En un segundo recipiente se efectúa la hidrólisis
del silano, introduciendo éste en el agua conducida
10 da al pH=4 por el ácido acético, la concentración en si-
lano es inferior al 3%. Al final de la hidrólisis se -
ajusta el pH al valor 4,7. El silano hidrolizado es se-
guidamente adicionado a la mezcla de copolímero acríli-
co, del lubricante y de la resina epoxi, el pH final
15 es de $5 \pm 0,2$.

Este ensimaje es aplicado a la temperatura de 23°C
en el curso del fibraje de un vidrio clásico, por medio
de órganos de ensimaje del tipo de correas de caucho.
En este ejemplo el hilo está formado por unión de fila-
20 mentos de 9μ recubiertos de la composición precedente.
El porcentaje de ensimaje seco depositado sobre el hi-
lo está determinado por pérdidas al fuego a 625°C has-
ta el peso constante; se eleva al 0,65% en relación al
peso del hilo. Se somete el hilo a una primera torsión
25 de 40 vueltas por metro y se mide de forma ya conocida

1 la fuerza de rotura en tracción o resistencia a la -
tracción, por el método descrito o B.I.S.F.A. Los hi-
5 los habiendo sufrido una torsión de 20 ó 40 vueltas -
por metro presentan una tensión de rotura en tracción
de 206 Kgf/mm² lo que es considerablemente elevado en
relación a los valores normalmente alcanzados con una
composición de ensimaje clásica, tal como la utilizada
a continuación como prueba T.

Prueba T

10 Para poner en evidencia el aumento de tensión de
rotura en tracción, aportado por el órgano silano conte-
nido en el ensimaje del ejemplo 1, se prepara, siguien-
do las mismas condiciones operatorias citadas más arri-
ba, una composición de prueba conteniendo los mismos -
15 componentes de base que la composición precedente, pero
el órgano-silano es reemplazado por uno de los órgano-
silanos más corrientemente empleados en la técnica, es
decir, el γ -aminopropil-trietoxileno. Se introduce -
pues el 0,25% de este silano en la composición de prue-
20 ba que es aplicada sobre los filamentos de 9 μ m. El hi-
lo obtenido posee un porcentaje en ensimaje seco del -
0,65% y presenta, después de haber sufrido una torsión
idéntica de 20 ó 40 vueltas por metro, una tensión de -
rotura en tracción de 142 Kgf/mm².

25 La comparación de los valores de tensión de rotura

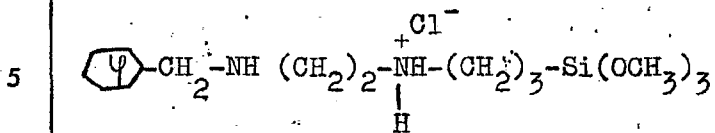
1 en tracción de los hilos revestidos del ensimaje de -
prueba T, y de los hilos revestidos de la composición
conteniendo el silano del ejemplo 1, pone en evidencia
un beneficio del 46%, lo que permite mejorar netamente
5 las propiedades de los tejidos obtenidos. En efecto, -
las operaciones textiles se efectúan sin dificultades
con los hilos ensimados por medio de la composición se
gún la invención, mientras que se encuentran perturba
das en el caso de la ñadidura de un órgano silano usual
10 tal como el de la composición de prueba T. Las caracte
rísticas de los tejidos producidos en los dos casos es
tán reunidas en el cuadro comparativo A y muestran una
neta mejora en relación a la prueba.

15 Estos tejidos son incorporados directamente, es
decir, sin desensimaje previo, en las resinas epoxi -
o poliéster, según los métodos habituales. Conducen a
estratificados cuyos resultados mecánicos se encuentran
mejorados en el caso del ejemplo según la invención, es
20 tos resultados son puestos en evidencia en el mismo -
cuadro comparativo A, para estratificados a base de re-
sinas poliéster. Se remarca no solamente la eficacia -
del órgano-silano en calidad de agente de puenteado, -
sino también su superioridad en lo que concierne a la
adhesión vidrio-resina, en relación al órgano-silano -
25 usual de la prueba T.

Cuadro A

Ensimaje Propiedades	Composición prueba T con un agente de construcción usual: γ - amino-propil- trietoxisilano	Composición del ejemplo 1 con - un órgano-sila- no según la in- vención
Tensión de rotura en tracción de un hilo en Kgf/mm ² .	142	206
Rotura a la tracción en Kgf. de un tejido tela HG 30 cadena y trama. (medida en el sentido cadena sobre probetas de 50 mm.)	275	350
Tensión de rotura a la flexión en Kgf/mm ² de un compuesto polies- ter reforzado tela -	composición inicial	110
HG 30 (medida según el método B de la norma NF.T 57105).	después de 24 h. en el agua - hirviendo	71
		156
		97

1 pero se utiliza como silano una mezcla conteniendo el
 0,1% de un silano de fórmula general (B) en la que -
 R=metoxi, n=2 m=3:

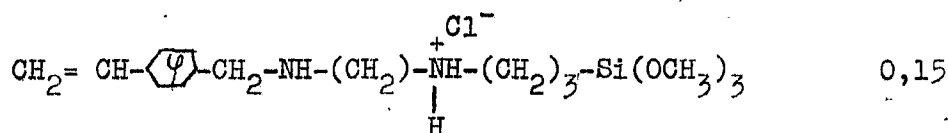


y 0,15% de γ methacriloxiporpil-trimetoxilano.

10 Los hilos ensimados, teniendo un porcentaje de en
 simaje seco del 0,60%, presentan después de la torsión
 una tensión de rotura en tracción de 189 Kgf/mm². Com-
 parando estos resultados con los obtenidos con el ensi-
 15 maje de prueba T, se constata aún un beneficio del 34%
 para los valores de tensiones en tracción de los hilos
 resultantes de la utilización del 0,1% del primero de
 los silanos anteriormente citados. La mezcla de estos
 dos silanos permite, por otra parte, obtener hilos o
 tejidos que pueden ser incorporados directamente a las
 resinas épxi o poliésteres para dar, en los dos casos,
 20 estratificados presentando una buena resistencia meca-
 nica.

-Ejemplo 4 - Un ensimaje para hilos destinados, ba-
 jo forma de tejidos, al refuerzo de
 materias sintéticas orgánicas, tales como resinas, epo-
 xi, fenólicas o poliéster, se prepara a partir de los
 25 componentes siguientes:

	<u>% materias activas</u>
1	
	-encolante: acetato de polivinilo plastificado 2,8
	acetato de polivinilo no plastifi-
	cado 0,3
5	-co-encdante: gelatina 0,27
	-lubrificante no iónico a base de monolaurato
	de polietileno glicol 300, de dioleato de -
	polietileno glicol 600 y de monoetileno gli-
	col 1,5
10	-órgano-silano de fórmula (C) con R=metoxi, n=2, m=3



-agua desmineralizada complemento a 100.

15 Primeramente se prepara una solución al 10% en el -
 agua de la mezcla de los dos acetatos de polivinilo -
 añadiendo éstos, bajo débil agitación, en el agua al -
 15 - 20°C. En un segundo recipiente la gelatina es dis-
 20 persada en el agua llevada, aproximadamente a 80°C, de
 manera que forma una pseudosolución al 10% y la agita-
 ción se mantiene durante 30 minutos hasta la obtención
 de un líquido límpido. Después del enfriamiento a 30°C
 por adición de agua fría, se lleva a pH=5.

25 Por otra parte se efectúa la hidrólisis del silano,
 como se ha descrito precedentemente, introduciendo en

1 el agua el pH=4 en concentración inferior al 3%.

5 Se forma seguidamente la mezcla final añadiendo a la gelatina dispersada, los acetatos de polivinilo en solución, el lubricante previamente diluido al 10% y el silano hidrolizado. Se completa con agua para que esté en el volumen correcto y se ajusta, si es necesario, el pH al valor 4,7.

La composición final presenta un extracto seco de 4,4%.

10 Se aplica este ensimaje a 23°C, en el curso de la operación de fibraje, sobre filamentos de 9 μm y de 13 μm .

15 Los hilos obtenidos tienen un porcentaje de ensimaje seco de 0,80%. Las medidas de resistencia a la tracción de los hilos retorcidos, conducen a un valor de tensión de rotura en tracción de 204 Kgf/mm².

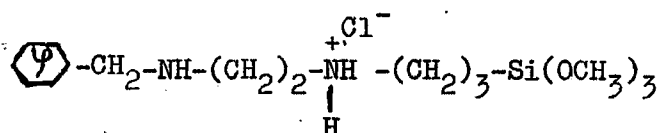
Prueba T'

20 Hilos fabricados en las mismas condiciones, con esta misma fórmula de ensimaje, en la que se reemplaza el órgano-silano por una cantidad igual de -aminopropil-trietoxilano, presentando una tensión de rotura en tracción de 142 Kgf/mm².

25 Se nota pues una mejora del 44% de la resistencia a la tracción de los hilos, en relación a los hilos ensimados con la composición prueba T' conteniendo el si-

lano utilizado comunmente. La capacidad de las transformaciones textiles de los hilos obtenidos con el ensimaje conteniendo el silano de fórmula general (c) del ejemplo 4, también mejora. Los tejidos incorporados directamente en las resinas epoxi, fenólica o poliéster, conducen a estratificados en los que la adhesión vidrio-resina, es al menos tan buena como la de la prueba T'.

-Ejemplo 5 - Se repite el ejemplo 4 reemplazando el silano por 0,20% de órgano-silano de fórmula (B) en la que R=metoxi, $n=2$; $m=3$:



Se obtienen hilos comprendiendo el 0,80% de ensimaje seco que, después de haber sufrido una primera torsión de 20 ó 40 torsiones por metro, presentando una tensión de rotura en tracción de 188 Kgf/mm². Este valor corresponde a un beneficio del 33% en relación a las tensiones de rotura en tracción de hilos ensimados con la composición prueba T' conteniendo el γ -aminopropil-trietoxisileno.

-Ejemplo 6 - Se prepara un ensimaje para formar hilos a base de filamentos de 14 μm destinados al refuerzo por la técnica de enrollamiento filamentario de matrices orgánicas a base de resina epoxi y

1 poliester.

Este ensimaje tiene la composición siguiente:

	<u>% materias activas</u>
5	-resina poliester bisfenólica (ATLAC 387) 0,3 n=35.000 cPo a 25°C. Peso específico= 1,5
10	-resina epoxido no modificada (ARALDITE CY 207) 0,9
15	-polivinilpirrolidona 0,9 n=50 a 70 cPo a 20°C en solu ción al 4%.
20	-tensio-activo no iónico a base de polietoxieter de alkilfenol 0,1
25	-resina epoxi a base de bisfenol A y de epiclorhidrina)índice de - epoxi 1,60 Eq/Kg) cuyo 50% de los ciclos oxiranos tiene reacción - con la dietanolamina en presencia del eter monometílico de etileno glicol 0,25
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{Cl}^-}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
25	-agua desmineralizada complemento a 100

1 La resina epoxida no modificada es primeramente
fundida a 80°C y después llevada a 100°C. Se le añade
la resina poliéster y una parte del compuesto tenso-
activo (aproximadamente 70%) y se mantiene una fuerte
5 agitación hasta la disolución completa del tenso-acti
vo. Se incorpora entonces el resto del tenso-activo pre
viamente puesto en solución en el agua desmineralizada
puesta a 75°C.

10 El polivinilpirrolidona en solución al 10% en el
agua se introduce después lentamente en la mezcla pre
cedente y es homogeneizado durante 15 minutos, después
se enfría.

15 Se continuará la agitación en el recipiente y el
paso a través de una bomba bajo presión, hasta que la
temperatura se estabilice hacia los 45°C.

La emulsión así obtenida presenta un extracto se-
co del 50%. Se diluye añadiendo dos veces su peso de -
agua desmineralizada a 15°C.

20 En otro recipiente se hidroliza el organo-silano,
introduciéndole en el agua desmineralizada a 15°C. pues
ta a pH=4 por el ácido láctico, de manera que forme -
una solución de concentración inferior al 3%. La agita
ción se mantiene después del final de la hidrólisis pa
ra obtener una solución perfectamente limpia.

25 El órgano-silano hidrolizado es entonces incorpo-

1 rado a la emulsión de resinas contenidas en el primer
recipiente, y el pH es ajustado a 4 por el ácido lácti
co antes de la introducción de la resina epoxi modifica
da por la dietanolamina. Después de la adición de esta
5 resina el pH es llevado al valor del 3,7 si es preciso,
y se añade el complemento de agua.

Este ensimaje, mantenido a la temperatura de 20°C
presenta un extracto seco de 2,70%; extracto seco deter
minado por evaporación por estufa a 105°C durante 4 ho-
10 ras.

El ensimaje es aplicado a la temperatura de 23°C
sobre filamentos de 14 μ m. Se obtiene así un hilo, te-
niendo un porcentaje de ensimaje seco de 0,40% de su pe
so, y presentando una tensión de rotura en tracción de
15 204 Kgf/mm².

Prueba T''

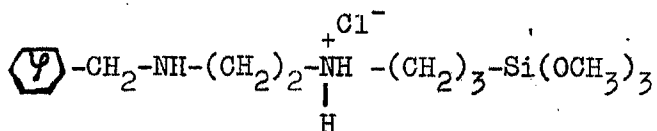
Se prepara, según el mismo procedimiento, un ensi
maje de prueba formado con los mismos constituyentes de
base utilizados, en proporciones idénticas, pero el ór-
20 gano-silano es reemplazado por 0,25% de un agente de puen
teado incorporado habitualmente en estas composiciones -
a saber el γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano. Los fi
lamentos de 14 μ m revestidos de este ensimaje prueba T''
a la temperatura de 23°C dan un hilo cuyo porcentaje en
25 ensimaje seco es de 0,42%, mientras que la tensión de ro

1 tura en tracción se eleva a 140 Kgf/mm².

Los resultados obtenidos con los hilos enducidos, a partir de la composición, poniendo en práctica el órgano-silano del ejemplo 6, son netamente superiores a -
5 los que da la prueba T'', la comparación de los valores de tensión de rotura en tracción, representan en efecto un beneficio del 46%.

Los hilos unidos en paralelo tienen, además, un -
aspecto liso y una mejor presentación que los productos
10 ensimados con la composición usual T'' del hecho de que la ausencia de filamentos rotos y su adhesión a las resinas termoendurecibles epoxi, poliéster o fenólica es buena.

-Ejemplo 7 - Reemplazando el órgano-silano del -
ejemplo 6 por 0,25% del órgano-silano
15 de fórmula (B) con R=metoxi, N=2, M=3:



20 se obtienen resultados equivalentes; sin embargo la composición formada es más particularmente adaptada al refuerzo de las resinas epoxi.

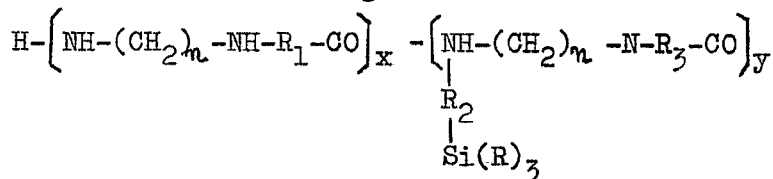
NOTA :

En resumen, la presente Patente de Invención, se con-
25 trae a las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1 1ª) "Procedimiento de fabricación de composiciones pa
 ra el revestimiento de fibras de vidrio", caracte-
 5 rizado porque comprende: -0,5 al 15 por ciento en pe
 so de al menos un agente vncolante; -0,1 al 2 por ciento
 en peso de al menos un órgano-silano del grupo consti-
 tuido por los órganos-silanos comprendiendo una cadena
 orgánica del tipo poliazamida y por los órganos-silanos
 10 cuya cadena orgánica comprende, al menos, un radical fe
 nil y al menos dos grupos amino secundario o terciario;
 -0, al 7 por ciento de lubricante (s); -0 al 2 por -
 ciento de un agente de puentado vidrio-resina orgánica.

2ª) "Procedimiento de fabricación de composiciones pa
 ra el revestimiento de fibras de vidrio", según
 15 la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende:
 1 al 10 por ciento en peso de al menos un agente enco-
 lante, tal como un polímero acrílico, un acetato de po
 livinilo, una resina epoxi, una resina poliéster y un
 poliuretano; -0,05 al 5 por ciento de lubricante (s)
 20 no iónico (s); -0,1 al 2 por ciento de al menos un órga-
 no-silano de fórmula general:



25 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$

(A)

1 en la cual $0,5 < \frac{x}{y} < 15$; $2 < n < 6$;

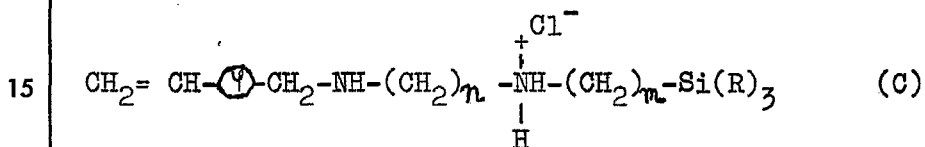
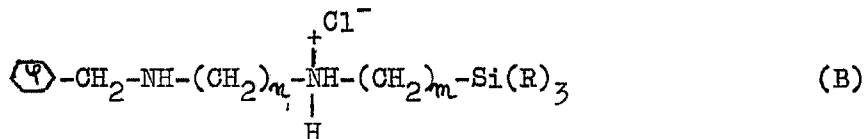
R es un radical metoxi, etoxi, propoxi, *n*-butoxi o β -metoxietoxi; R_1 y R_3 son radicales divalentes alquilenos conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono; R_2 representa -
5 un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático, substituido o no.

3a) "Procedimiento de fabricación de composiciones para el revestimiento de fibras de vidrio", según la reivindicación 1a, caracterizado porque comprende:
10 del 1 a 10 por ciento en peso de al menos un agente - encolador, tal como un polímero acrílico, un acetato de polivinilo, una resina epoxi, una resina poliéster un poliuretano; -0,05 al 5 por ciento de lubricante (s) no iónico (s); -0,1 al 2 por ciento de al menos un
15 órgano-silano del grupo constituido por los órganos-silanos, cuya cadena comprende al menos un radical fenil y al menos dos grupos de amino secundario o terciario.

4a) "Procedimiento de fabricación de composiciones para el revestimiento de fibras de vidrio", según una de las reivindicaciones 2a y 3a, caracterizado por
20 que contiene, además, hasta el 3 por ciento de un co-encolante tal como la gelatina, hasta el 5 por ciento de al menos un lubricante catiónico, y hasta el 2 por ciento de un agente de puentado vidrio-resina orgánico,
25 tal como otro órgano-silano.

1 5a) "Procedimiento de fabricación de composiciones pa
 ra el revestimiento de fibras de vidrio", según
 una de las reivindicaciones 1ª ó 3ª, caracterizado por
 que uno de los grupos amino del órgano-silano está ba-
 5 jo la forma de clorhidrato.

6a) "Procedimiento de fabricación de composiciones pa
 ra el revestimiento de fibras de vidrio", según
 una de las reivindicaciones 1ª y 3ª a 5ª, caracterizado
 porque contiene al menos uno de los órganos-silanos de
 10 fórmulas generales:

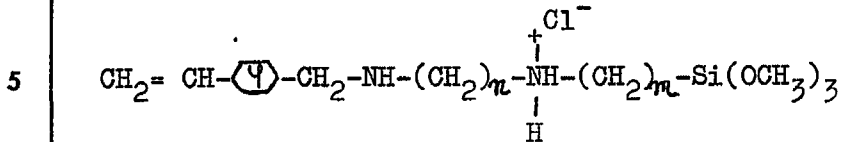
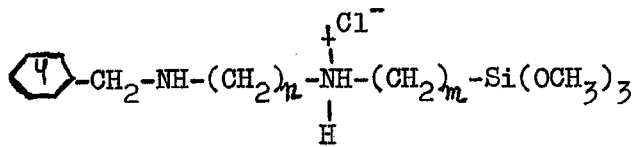


en las cuales: $2 \leq n \leq 6$; $1 \leq m \leq 10$;

R es un radical metoxi, etoxi, propoxi, *n*-butoxi o *β*-me-
 toxi etoxi.

20 7a) "Procedimiento de fabricación de composiciones pa
 ra el revestimiento de fibras de vidrio", según
 la reivindicación 6ª, caracterizado porque contiene al
 menos uno de los órganos-silanos de las fórmulas si-
 guientes:

25



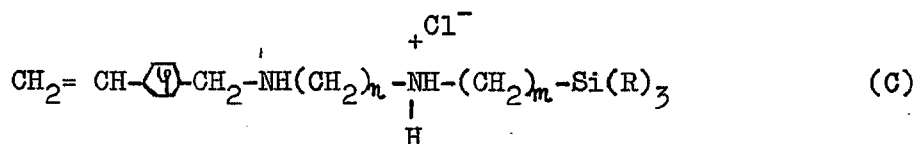
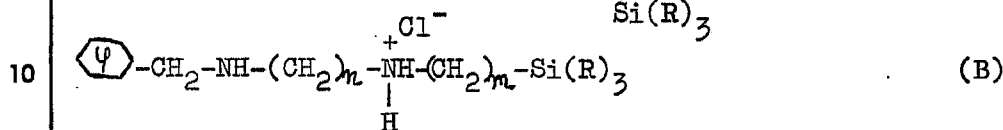
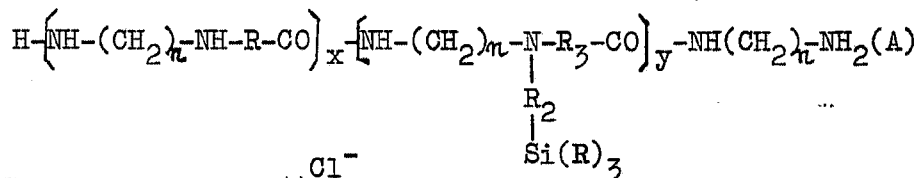
en las que $n=2$ ó 3 ; $1 \leq m \leq 4$. De preferencia $n=2$ y $m=3$.

8a) "Procedimiento de fabricación de composiciones para el revestimiento de fibras de vidrio", según

las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición del ensimaje acuoso depositado sobre los filamentos, expresado en porcentajes ponderales de materias activas, es la siguiente: -1 a 10 por ciento en peso de al menos un agente encolante, tal como un polímero acrílico, un acetato de polivinilo, una resina epoxi, una resina poliéster y un poliuretano; -0,05 al 5 por ciento de lubricante (s) no iónico (s) -0,1 al 2 por ciento de al menos un órgano-silano del grupo constituido por los órgano-silanos de cadena orgánica del tipo poliazamida y por los órgano-silanos cuya cadena orgánica comprende, al menos, un radical fenil, y al menos dos grupos de amino secundario y terciario; -0, al 3 por ciento de un co-encolante, tal como la gelatina; -0 al 5 por ciento de lubricante catiónico; -0 al 2 por ciento de un agente de puentado

1 vidrio-resina orgánico, tal como otro órgano-silano.

9a) "Procedimiento de fabricación de composiciones
para el revestimiento de fibras de vidrio", se-
gún la reivindicación 8a, caracterizado porque la com-
5 posición aplicada contiene, al menos, uno de los órga-
no-silanos que responde a las fórmulas siguientes:



15 en las que: $0,5 \leq \frac{x}{y} \leq 15$; $2 \leq n \leq 6$ y $1 \leq m \leq 10$; R es un radi-
cal metoxi, etoxi, propoxi, n-butoxi o β-metoxietoxi;
R₁ y R₃ son radicales divalentes alquilanos, contenie
do de 1 a 3 átomos de carbono; R₂ representa un radical
divalente alifático, cicloalifático o aromático, substi-
tuido o no.

10a) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES

PARA EL REVESTIMIENTO DE FIBRAS DE VIDRIO", se-
gún que descrito y reivindicao en la precedente memo-
ria y nota reivindicatoria, que consta de treinta y cuatro
25 páginas mecanografiadas.

1

Madrid, 18 ENE. 1978

Francisco Javier Plaza
P. P.



5

10

15

20

25