

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 704**

51 Int. Cl.:

C03C 25/32 (2008.01)

C04B 20/00 (2006.01)

C09D 165/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2020** **PCT/FR2020/052411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21123583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2020** **E 20845408 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 4077233**

54 Título: **Estructura textil de fibra de vidrio con recubrimiento de parileno**

30 Prioridad:

16.12.2019 FR 1914450

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.11.2024

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN ADFORS (100.0%)
Tour Saint-Gobain12 Place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

GARNIER, LOUIS;
BOUCHARD, JONAS;
MATTMANN, ERIC y
GARCES, CAMILA

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 704 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estructura textil de fibra de vidrio con recubrimiento de parileno

- 5 La invención se relaciona con una estructura textil de fibra de vidrio cuya superficie se cubre con un recubrimiento de parileno de varias micras de espesor y al uso de tal estructura textil para reforzar materiales, preferentemente materiales con un aglutinante hidráulico alcalino.
- 10 Los textiles utilizados para reforzar materiales a base de aglutinante hidráulico, en particular con base de yeso o materiales cementosos como morteros u hormigones, tienen normalmente una base de polímeros orgánicos, acero o fibras de vidrio.
- 15 El acero es el material de refuerzo más antiguo y común. Permite un refuerzo importante, en particular para aplicaciones estructurales (véase, por ejemplo, el documento US 3.120.257 o el WO 95/13440).
- 20 Los polímeros se utilizan generalmente en forma de fibras cortas dispersas o en forma de un textil impregnado de una resina (véase, por ejemplo, el documento WO2017/117045).
- 25 Las fibras de vidrio se utilizan en particular para reforzar los materiales cementosos, en particular los morteros de fachada en sistemas compuestos de aislamiento térmico exterior (ETICS), para fabricar placas de cemento o para reforzar el hormigón prefabricado. Las fibras de vidrio se utilizan normalmente en forma de bandas no tejidas unidas por un aglutinante orgánico o en forma de rejillas.
- 30 Las fibras de vidrio tienen la ventaja, en relación con el acero, de ser más ligeras y flexibles, por lo que son más fáciles de enrollar, transportar y manejar y de soportar mejor la corrosión ácida.
- 35 Cuando se desea utilizar fibras de vidrio en materiales alcalinos como cementos, morteros y hormigones, es necesario emplear fibras de vidrio resistentes a los alcalinos (vidrio AR), que es bastante más caro que el vidrio ordinario (vidrio E o C).
- 40 Se conoce la protección de las fibras de refuerzo fabricadas con vidrio E o C ordinario mediante recubrimientos orgánicos a base de polímeros termoplásticos o termoestables, en particular a base de elastómero SBR (caucho de estireno-butadieno), látex estireno-acrílico, látex acrílico o a base de PVC, pero la protección otorgada por estos polímeros no suele ser totalmente eficaz y duradera y requiere una continuidad perfecta del recubrimiento, que es difícil de obtener. Estos defectos e imperfecciones limitan el uso de las fibras de vidrio en aplicaciones exigentes. Las
- 45 capas protectoras resistentes a los alcalinos con una base de polímeros orgánicos por ejemplo tienen el inconveniente de aumentar considerablemente el costo de los productos de refuerzo a base de fibra de vidrio y de degradar su resistencia al fuego. El documento US-4961994 describe un compuesto con un recubrimiento protector y un proceso para formar dicho recubrimiento; Una capa protectora impermeable 13, hecha de un material como un óxido metálico o un polímero como el poli(para-xileno) en el material compuesto 11, aborda los problemas relacionados con la
- 50 humedad que plantean otros materiales compuestos. US-201670115300 se refiere a un material compuesto que comprende un polímero termoplástico de poli(fenileno) y un constituyente de refuerzo. El polímero de poli(fenileno) incluye unidades de para-fenileno. Al menos una parte de las unidades de para-fenileno pueden ser sustituidas por un grupo funcional polar no ácido. El polímero termoplástico de poli(fenileno) también puede incluir unidades de meta-fenileno. La invención también describe un método de fabricación de un material compuesto utilizando un polímero de poli(fenileno) disuelto en un disolvente y una fibra de refuerzo.
- 55 La presente invención se basa en la idea de proteger los refuerzos textiles de fibra de vidrio con un tipo particular de polímero orgánico que no se deposita por la vía líquida, sino por un método que se asemeja a la deposición química de vapor. Este método de deposición permite una excelente cobertura de las estructuras textiles, hasta el más mínimo detalle. Las capas depositadas se acoplan perfectamente con el relieve de la superficie y como resultado proporcionan una mejor protección del vidrio subyacente que las deposiciones poliméricas habituales.
- 60 El polímero orgánico utilizado en la presente invención es el parileno, en particular el parileno C, un polímero conocido per se pero que, según el conocimiento de los inventores, nunca se ha utilizado para la protección química de las fibras de vidrio contra entornos alcalinos. Este polímero puede depositarse directamente sobre las fibras de vidrio, dimensionadas o no, y opcionalmente cubierto, en los lugares, con aglutinante orgánico, por ejemplo, en el caso de las esteras no tejidas de fibras de vidrio.
- 65 La protección de la capa de parileno puede por supuesto reforzarse al depositar otras capas orgánicas, por ejemplo, polímeros, en particular elastómeros, depositados sobre o bajo la capa de parileno.
- El primer objeto de la presente solicitud es por lo tanto una estructura textil de fibra de vidrio que porta un recubrimiento de parileno (poli(para-xileno)) con un espesor de entre 5 μm y 30 μm .
- Se relaciona además con un método para reforzar un material sólido, dicho método que comprende la introducción de tal estructura textil con recubrimiento de parileno en un material base fluido y que cura el material base.

Por último, la presente solicitud se relaciona con un producto sólido reforzado o con un material sólido reforzado que comprende un material base sólido (matriz) y tal estructura textil de este tipo que porta un recubrimiento de parileno, incorporado al material base sólido.

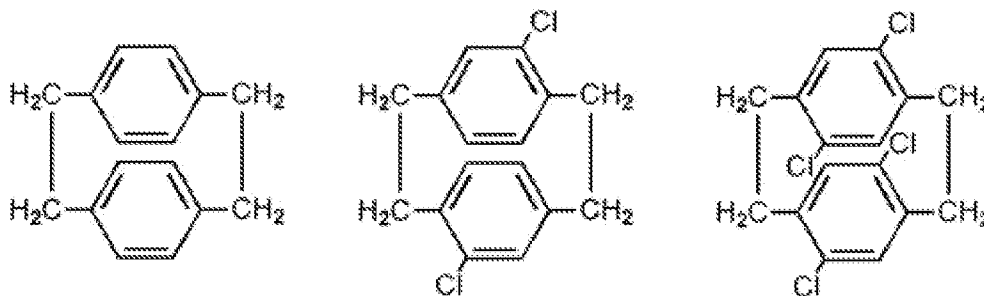
En la presente solicitud, el término “estructura textil” se refiere a un conjunto de fibras de vidrio textiles. Las fibras de vidrio textiles, también denominadas filamentos o monofilamentos de vidrio, pueden reunirse simplemente en mechones o en hilos multifilamentos. Estos mechones o hilos pueden, a su vez, ensamblarse en estructuras más complejas mediante tejido, tricotado o aguja o mediante pegado, por ejemplo, utilizando un aglutinante. Las estructuras textiles de la presente invención abarcan por lo tanto los mechones e hilos multifilamentos, las esteras o telas no tejidas, con agujas o aglutinadas, los paños (textiles tejidos cerrados), las rejillas (textiles tejidos abiertos o de punto) o los productos no tejidos, a menudo denominados mallas tendidas, que tienen estructuras reticulares formadas por capas de hilos superpuestos en al menos dos direcciones diferentes.

Las estructuras textiles de la presente invención se eligen de preferencia del grupo formado por hilos multifilamentos, mechones, esteras no tejidas unidas por un aglutinante orgánico, telas, rejillas tejidas, rejillas de punto y mallas tendidas. Por supuesto, las estructuras textiles también abarcan combinaciones de dos o más elementos de esta lista, por ejemplo, un laminado de una rejilla tejida o de punto y una estera no tejida.

Cuando las estructuras textiles son esteras no tejidas, las fibras de vidrio textiles se unen de preferencia utilizando un aglutinante orgánico con una base de polímero termoestable. Ejemplos de aglutinantes poliméricos termoestables son los obtenidos a partir de una resina de melamina-formaldehído, de urea-formaldehído o de fenol-formaldehído, o una mezcla de estas resinas.

El recubrimiento de parileno tiene de preferencia un espesor de entre 6 μm y 25 μm , en particular entre 7 y 20 μm .

Se deposita de forma conocida utilizando un método en fase gaseosa denominado “método Gorham” en honor a su inventor (Gorham W. F., 1966 “A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly(p-xylylene)”, J. Polym. Sci. Part A-1 Vol.4, p. 3027-3039). El método de deposición comprende la sublimación del precursor sólido del dímero ([2,2]paraciclofano, opcionalmente clorado) de la fórmula



[Fórmula 1]

al calentarlo a una temperatura superior a 100 °C, pirolizando el dímero gaseoso a una temperatura de entre aproximadamente 500 °C y 700 °C, lo que resulta en la formación de un monómero reactivo, y depositando el monómero reactivo sobre el objeto que se recubrirá, mantenido al vacío (aproximadamente 0,1 torr) y generalmente a temperatura ambiente.

Esta deposición puede realizarse sobre los componentes de la estructura textil (monofilamentos, mechones, hilos) o sobre la estructura textil producida a partir de los monofilamentos, mechones o hilos.

Por lo tanto, en una estructura textil del tipo de rejilla tejida, el recubrimiento puede cubrir individualmente cada uno de los hilos de la rejilla y, como resultado, presentarse en los puntos de contacto de los hilos. O puede aplicarse sobre la estructura textil en su forma final y cubrir la superficie de la misma sin estar presente en los puntos de contacto entre los hilos o filamentos.

Para formar una barrera antialcalina eficaz, el recubrimiento de parileno cubre de preferencia toda la superficie de la estructura textil para aislar la estructura textil de la atmósfera.

Las fibras de vidrio de la estructura textil de la presente invención pueden, en principio, formarse por cualquier tipo de vidrio, por ejemplo, vidrio A, E, C, T o AR.

En una realización preferida, las fibras de vidrio se hacen de vidrios E, A o C. Se trata de vidrios menos costosos que, debido a su importante sensibilidad a los alcalinos, se benefician más de la función de barrera química del recubrimiento de parileno. El vidrio E es especialmente interesante porque es particularmente barato, pero sensible a los alcalinos.

Cuando la estructura textil se forma por fibras de vidrio mantenidas juntas o recubiertas por un aglutinante (por ejemplo, una estera no tejida, una tela, una rejilla tejida o de punto, una malla tendida), las fibras de vidrio representan ventajosamente del 30 al 95 %, de preferencia del 35 al 90 % en peso, y en particular del 40 al 85 %, del peso de la estructura textil antes de la deposición del recubrimiento de parileno. La porción adicional para alcanzar el 100 % se forma por ejemplo por el aglutinante orgánico o por fibras diferentes a las fibras de vidrio, por ejemplo, fibras de carbono, fibras naturales o fibras metálicas.

Cuando la estructura textil se forma por fibras de vidrio no aglutinadas o por fibras de vidrio recubiertas por un aglutinante orgánico (rovings, hilos hilados), las fibras de vidrio representan generalmente del 98 al 100 % del peso de la estructura textil antes de la deposición del recubrimiento de parileno.

La masa total de superficie de la estructura textil cubierta por el recubrimiento de parileno está ventajosamente entre 30 y 600, de preferencia entre 40 y 500, en particular entre 50 y 400.

El recubrimiento de parileno representa ventajosamente de 5 al 200 %, de preferencia del 8 al 160 %, mejor aún del 10 al 150 %, en relación con el peso de la estructura textil antes de la deposición del recubrimiento de parileno.

El parileno utilizado para formar el recubrimiento protector antialcalino es de preferencia parileno C (poli(2-cloroparaxileno)).

Como se conoce, el parileno C tiene una menor permeabilidad a los gases y una mejor resistencia a los ácidos que el parileno N (no clorado) y forma una película con una mayor resistencia mecánica y una mejor resistencia al desgaste. Además, el rendimiento de deposición del parileno C es mayor que el del parileno N.

La estructura textil de la presente invención que porta el recubrimiento de parileno puede recubrirse además con un recubrimiento de polímero orgánico. Tales recubrimientos se forman generalmente por elastómeros, normalmente caucho de estireno-butadieno, estireno-acrílico, acrílico o PVC. Este recubrimiento adicional refuerza la resistencia alcalina de las estructuras textiles de la presente invención. En el caso de las mallas tendidas, aseguran además la cohesión de la estructura formada por capas de hilos superpuestos.

Las estructuras textiles de la presente invención pueden utilizarse como refuerzos mecánicos para materiales sólidos. Su buena resistencia a los alcalinos las hace particularmente apropiadas para reforzar materiales a base de aglutinantes hidráulicos. "Aglutinante hidráulico" se refiere a un material mineral que, cuando se mezcla con agua, forma un líquido o pasta que se cura por reacción del aglutinante con el agua.

Los aglutinantes hidráulicos se eligen, en particular, del grupo formado por el cemento Portland, cal, cementos de alto contenido en alúmina, cementos de escoria, cementos sulfo-aluminosos y los cementos activados por álcalis, o yeso.

El método para reforzar un material sólido de la presente invención comprende la introducción de una estructura textil que porta un recubrimiento de parileno como el descrito en lo anterior en un material base fluido y el curado del material base.

El material base de preferencia comprende agua y un aglutinante hidráulico. Ventajosamente tiene un pH básico mayor que 8, de preferencia mayor que 9, en particular mayor que 10.

El producto o material sólido reforzado obtenido por el método anterior comprende un material de base sólido y una estructura textil que lleva un recubrimiento de parileno, incorporado en el material de base sólido.

Los ejemplos de productos o materiales sólidos reforzados por las estructuras textiles de la presente invención incluyen los morteros de fachada de los sistemas de aislamiento exterior (EIS), soleras, placas de cemento, hormigones, elementos prefabricados de cemento u hormigón y las lechadas.

Ejemplo 1

Se deposita un recubrimiento de parileno C con un espesor uniforme de aproximadamente 10 μm sobre una estera no tejida de fibras de vidrio E con un gramaje de 50 g/m^2 , cuyas fibras se unen unidas con un 25 % de un aglutinante orgánico a base de resina de urea-formaldehído.

La estera no tejida se somete a un ensayo de envejecimiento en un entorno alcalino, tal como se define en la ETAG 004 (Guía técnica para sistemas de aislamiento de fachadas exteriores), que se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se cortan 20 muestras rectangulares con dimensiones de 300 mm x 50 mm de la estera no tejida con el recubrimiento de parileno. Para la mitad de las muestras, la longitud (300 mm) es paralela a la dirección de la máquina; para la otra mitad de las muestras, la longitud es perpendicular a la dirección de la máquina.

ES 2 987 704 T3

Las 20 muestras se sumergen durante 28 días, a una temperatura de 23 °C, en 4 litros de una solución alcalina con la siguiente composición: 1 g/l de NaOH, 4 g/l de KOH, 0,5 g/l de Ca(OH)₂.

Después de 28 días sumergidas, las muestras se enjuagan durante 5 minutos en una solución ácida (5 mL de HCl diluido al 35 %), y luego se colocan sucesivamente durante 5 minutos en 3 baños de agua de 4 litros cada uno.

Las muestras se secan durante 48 horas a una temperatura de 23 °C (± 2 °C) y una humedad relativa del 50 % (± 5 %).

A continuación, se determina la resistencia mecánica a la tracción utilizando un banco MTS Insider que funciona con una velocidad de tracción de 100 mm/minuto.

La tabla 1 muestra la resistencia a la rotura en la tracción (BST expresada en N/5 cm) de las muestras cortadas de manera paralela a la dirección de la máquina y perpendicularmente a la dirección de la máquina, antes y después de la exposición al ensayo de envejecimiento, en comparación con muestras de una estera no tejida idéntica que se sometió al mismo tratamiento, pero que no se recubrió previamente con parileno. Los valores indicados en la tabla son las medias ($\pm$ desviación estándar) calculadas a partir de 10 muestras.

[Tabla 1]

		Con parileno	Sin parileno
Tracción en la dirección paralela a la dirección de la máquina de la estera no tejida	BST antes del envejecimiento	341 $\pm$ 62	243 $\pm$ 14
	BST después del envejecimiento	266 $\pm$ 19	57 $\pm$ 10
	Tasa de conservación BST	77 %	23 %
Tracción en la dirección perpendicular a la dirección de la máquina de la estera no tejida	BST antes del envejecimiento	239 $\pm$ 86	155 $\pm$ 61
	BST después del envejecimiento	206 $\pm$ 21	66 $\pm$ 33
	Tasa de conservación BST	86 %	43 %

Puede verse que el envejecimiento de las esteras no tejidas, después de la exposición a condiciones alcalinas, se ralentiza significativamente por la presencia del recubrimiento de parileno.

Ejemplo 2

Se deposita una capa de parileno de 10 μ m de espesor sobre un hilado de vidrio E con un recuento de 68 tex antes de la deposición y de 100tex después de la deposición del parileno.

Diez muestras de este hilo se someten al ensayo “Strain in Cement” descrito en la norma EN14649:2005 (Productos de hormigón prefabricado - método de ensayo para la retención de resistencia de las fibras de vidrio en cemento y hormigón (SIC-TEST)).

La tabla 2 muestra la evolución de la tenacidad (expresada en cN/tex) y del módulo de elasticidad (expresado en GPa) del hilo recubierto de parileno durante el ensayo, en comparación con el mismo hilo no recubierto de parileno (68 tex).

[Tabla 2]

	Hilos con parileno	Hilo sin parileno
Recuento (tex)	100	68
Tenacidad inicial (cN/tex)	56,2 $\pm$	87,1 $\pm$
Tenacidad final (cN/tex)	22,8 $\pm$	3,2 $\pm$
Tasa de conservación de tenacidad	40,5 %	3,7 %
Módulos iniciales de elasticidad (GPa)	44,7 $\pm$ 6,3	59,2 $\pm$ 2,7
Módulos finales de elasticidad (GPa)	40,1 $\pm$ 1,7	12,8 $\pm$ 6,8
Módulo de tasa de conservación de elasticidad	89,7 %	21,6 %

Depositar una capa protectora de parileno permite conservar casi el 90 % del módulo de elasticidad, frente a sólo el 21 % del hilo de control sin depósito de parileno. Lo mismo ocurre con la tenacidad, que se degrada mucho menos en presencia de parileno en comparación con la ausencia del mismo.

La capa de parileno C que recubre los hilos de refuerzo de vidrio E constituye por lo tanto una protección eficaz de los hilos de vidrio contra los ataques químicos de los componentes alcalinos del material cementoso.

REIVINDICACIONES

1. Un método de refuerzo de un material sólido, que comprende introducir una estructura textil en un material de base fluido compuesto por agua y un aglutinante hidráulico, y curar el material de base, caracterizado por que la estructura textil es una estructura textil hecha de fibras de vidrio, con un recubrimiento de parileno (poli(paraxilileno)) que tiene un espesor entre 5 μ m y 30 μ m, preferiblemente entre 6 μ m y 25 μ m, en particular entre 7 y 20 μ m, y en que el material de base fluido tenga un pH básico superior a 8.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que las fibras de vidrio son fibras de vidrio A, E o C, preferiblemente fibras de vidrio E.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la estructura textil está hecha de fibras de vidrio unidas o recubiertas por un aglutinante y en que las fibras de vidrio representan del 30 al 95%, preferiblemente del 35 al 90% en peso, y en particular del 40 al 85% del peso de la estructura textil antes de la deposición del recubrimiento de parileno.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el parileno es parileno C (poli(2-cloro-paraxilileno)).
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento de parileno representa del 5 al 200%, preferiblemente del 8 al 160%, mejor aún del 10 al 150%, en relación con el peso de la estructura textil antes de la deposición del recubrimiento de parileno.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se elige del grupo que consiste en hilos multifilamento, mechas, esteras no tejidas unidas por un aglutinante orgánico, telas, rejillas tejidas, rejillas de punto y mallas colocadas.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento de parileno cubre completamente toda la superficie de la estructura textil con el fin de aislar la estructura textil de la atmósfera.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de base fluido tiene un pH básico mayor que 9, en particular mayor que 10.
9. Un producto o material sólido reforzado que comprende un material de base sólido y una estructura textil que lleva un recubrimiento de parileno tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, incrustado en el material de base sólido.
10. El producto sólido reforzado o material según la reivindicación 9, caracterizado por que se elige del grupo formado por morteros de fachada de sistemas de aislamiento exterior (EIS), soleras, placas de cemento, hormigones, elementos prefabricados de cemento u hormigón y lechadas.