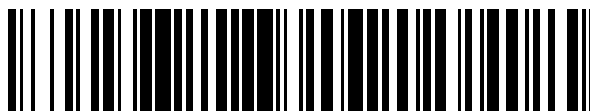


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 122**

51 Int. Cl.:

**C08L 35/06** (2006.01)  
**C08L 39/04** (2006.01)  
**C03C 25/26** (2006.01)  
**C03C 25/32** (2006.01)  
**C08J 5/08** (2006.01)  
**C08L 31/04** (2006.01)  
**C08L 33/14** (2006.01)  
**C08L 33/24** (2006.01)  
**C08L 83/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2008 E 08840375 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 2199265**

54 Título: **Agente de encolado para fibras de vidrio que contiene un compuesto de polímero anfótero**

30 Prioridad:

**17.10.2007 JP 2007270566**  
**17.10.2007 JP 2007270567**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.03.2013**

73 Titular/es:

**NITTO BOSEKI CO., LTD. (100.0%)**  
**1, AZA HIGASHI GONOME**  
**FUKUSHIMA-SHI FUKUSHIMA 960-81, JP**

72 Inventor/es:

**ITOH, HIROTAKA;**  
**HIKINO, SHUNICHI;**  
**SATOH, KAZUTOSHI y**  
**TAKAYAMA, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 397 122 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

Agente de encolado para fibras de vidrio que contiene un compuesto de polímero anfótero.

**Campo Técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un agente de encolado para fibras de vidrio, a unas hebras cortadas revestidas con el agente de encolado para fibras de vidrio, y a un método para producir un molde de resina termoplástica que usa las hebras cortadas. La invención se refiere además a un haz de fibras de vidrio revestidas con el agente de encolado para fibras de vidrio, a un gránulo de resina termoplástica que comprende el haz de fibras de vidrio, y a un molde producido a partir de los gránulos.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 Las resinas termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio se usan para propósitos diversos, que incluyen piezas para el interior de los automóviles, electrodomésticos para el hogar y similares. Normalmente, las resinas de matriz usadas en las resinas termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio son resinas termoplásticas, tales como las poliolefinas y las poliamidas.

- 15 Para la producción de un molde de resina reforzada con fibra de vidrio, se puede usar como material de refuerzo un haz de fibras de vidrio revestidas con un agente de encolado. Específicamente, el haz de fibras de vidrio revestidas con un agente de encolado se corta a una longitud de 1-10 mm para fabricar una fibra de vidrio cortada (hebras cortadas), y esta se amasa con una resina termoplástica, conforme la resina de matriz se somete a calentamiento, y la mezcla amasada se introducen en un troquel para producir un molde.

- 20 Los métodos conocidos para producir moldes de resina reforzada con fibra de vidrio incluyen los métodos que usan hebras cortadas, así como los métodos que usan gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio (gránulos LFT: gránulos termoplásticos de fibra larga). Los gránulos LFT se producen mediante un procedimiento en el que un haz de fibras de vidrio se impregna con una resina de matriz. Es decir, la resina de matriz se impregna en un haz de fibras de vidrio o en una mecha de fibras de vidrio con la que posteriormente se empaquetan múltiples haces de fibras de vidrio, después de lo cual se cortan a una longitud de 5-30 mm. Los gránulos LFT se plastifican bajo calentamiento y la mezcla amasada se introduce en un troquel para producir un molde.

25 Generalmente, con el uso de gránulos LFT se produce un molde más resistente que con el uso de hebras cortadas. Se cree que esto se debe a que, cuando se usan gránulos LFT impregnados con una resina de matriz, se impide el corte de las fibras de vidrio durante el amasado y en el molde quedan fibras de vidrio relativamente largas.

- 30 Ocasionalmente, se usa un agente de encolado para mantener en forma de haz las fibras de vidrio durante el procedimiento de producción de hebras cortadas o de gránulos LFT. Como agentes de encolado para fibras de vidrio normalmente se usan agentes de revestimiento, lubricantes, agentes antiestáticos, o compuestos de organosilano disueltos o dispersados y emulsionados en agua. Convencionalmente, los agentes de encolado para fibras de vidrio contienen agentes de revestimiento, tales como resinas de uretano o resinas acrílicas.

- 35 Cuando se usan hebras cortadas revestidas con un agente de encolado como material de refuerzo, el molde de resina reforzada con fibra de vidrio obtenido no siempre presenta una resistencia al agua y una resistencia al impacto suficientes. De este modo, el agente de encolado tiene un efecto considerable sobre el rendimiento de las hebras cortadas y, por lo tanto, sobre el rendimiento del molde producido. Por consiguiente, se ha investigado mucho sobre las especificaciones de agentes de encolado que pueden mejorar la resistencia al agua y la resistencia mecánica de los moldes.

- 40 Por ejemplo, el documento de patente 1 describe una técnica que usa fibras de vidrio tratadas en la superficie con un copolímero de anhídrido maleico y un agente de acoplamiento a base de silano, con el fin de mejorar la resistencia mecánica de los moldes. Ella también enseña que la técnica puede mejorar la resistencia al agua de los moldes, cuando se usa una resina de poliamida o similar como resina de matriz.

- 45 El documento de patente 2 describe una técnica en la que una resina de poliamida se impregna en un haz de fibras de vidrio tratadas con un agente de tratamiento que comprende un copolímero de un ácido carboxílico insaturado (por ejemplo, ácido maleico) y un monómero insaturado (por ejemplo, etileno). Además, el documento de patente 3 describe una técnica en la que un agente de encolado, que contiene una resina de olefina modificada con un ácido (por ejemplo, polipropileno modificado con ácido maleico) neutralizado con una amina, se usa para producir un molde reforzado con fibras de vidrio en el que la resina de matriz es una resina de olefina.

- 50 El documento de patente 4 describe un método para producir homo y copolímeros de al menos un derivado de dialquilamina, mediante fotopolimerización. La solicitud describe *inter alia* unos compuestos de polímero anfótero que se pueden usar como agentes de encolado para fibras de vidrio.

**Lista de referencias**

- Documento de patente 1: Publicación de Patente Japonesa Examinada SHO N° 61-37308.
- Documento de patente 2: Publicación de Patente Japonesa N° 2764550.
- Documento de patente 3: Publicación de Patente Japonesa no Examinada N° 2003-253563.
- 5 - Documento de patente 4: Solicitud de Patente Alemana DE 2416675 A1.

**Compendio de la invención**

## Problemas a resolver mediante la invención

10 Sin embargo, según las investigaciones llevadas a cabo para la presente invención el agente de encolado que contiene el copolímero de anhídrido maleico descrito en el documento de patente 1 es inestable en el intervalo ácido y se precipita fácilmente. Además, las hebras cortadas tratadas en la superficie con el agente de encolado tienden a dar lugar a un amarillamiento del tono de color de los moldes cuando se usan como material de refuerzo para moldes con una resina de poliamida como resina de la matriz. Además, las hebras cortadas tratadas en la superficie con el agente de encolado forman moldes con una resistencia mecánica o una resistencia al agua insuficiente, cuando se usan en moldes con resinas de poliolefina, tales como el polipropileno, como resinas de matriz.

15 Por otra parte, cuando los agentes de tratamiento o los agentes de encolado descritos en los documentos de patente 2 y 3 son ácidos, no siempre se presenta un rendimiento adecuado. Específicamente, el agente de tratamiento en el documento de patente 2 tiene una estabilidad insuficiente, lo que da lugar a la producción de precipitados en el intervalo ácido. Esto ha sido un inconveniente porque limita la selección del tipo de los aditivos (por ejemplo, lubricantes). El agente de encolado del documento de patente 3 tiene unas propiedades de hilado insuficientes en el  
20 intervalo ácido. La propiedad de hilado es el rendimiento que se refiere a la facilidad de arrollamiento de los haces de fibras de vidrio revestidos con el agente de encolado, y una inadecuada propiedad de hilado de un agente de encolado puede provocar problemas de arrollamiento y un arrollamiento dificultoso en las formas de bobina plana con puntas cuadradas.

25 Las hebras cortadas revestidas con el agente de encolado descrito en el documento de patente 1 no se usan actualmente como material de refuerzo para los moldes de resina de poliolefina. Por otra parte, el agente de tratamiento del documento de patente 2 se prepara para resinas de poliamida, mientras que el agente de encolado del documento de patente 3 se prepara para resinas de olefina. Es decir, para los agentes de encolado convencionales es necesario variar las especificaciones según el tipo de resina usada como resina de matriz.

30 Es un objeto de la presente invención, que se ha logrado bajo las circunstancias descritas antes, proporcionar un agente de encolado para fibras de vidrio con una alta flexibilidad de uso con las resinas de matriz de las resinas reforzadas con fibra de vidrio.

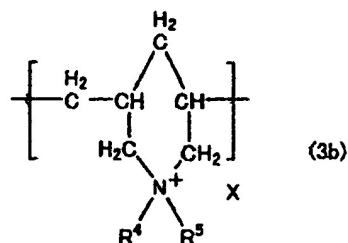
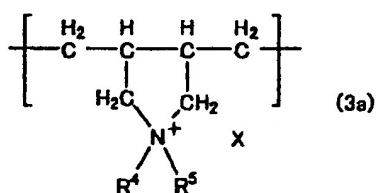
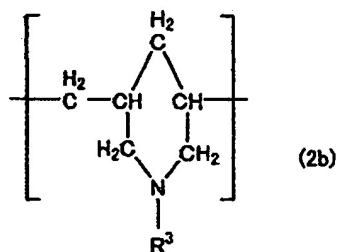
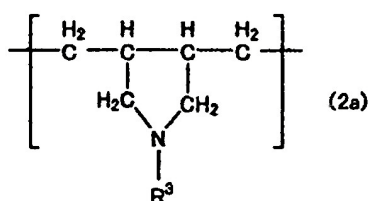
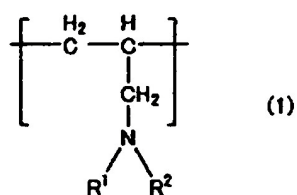
Es otro objeto de la invención proporcionar unas hebras cortadas empaquetadas con el agente de encolado para fibras de vidrio, y un método para producir un molde usando las hebras cortadas.

35 Es todavía otro objeto de la invención proporcionar un haz de fibras de vidrio y unos gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio que comprenden el agente de encolado para fibras de vidrio, así como un molde producido a partir de los gránulos.

## Medios para resolver los problemas

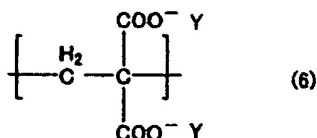
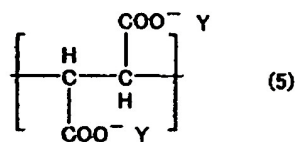
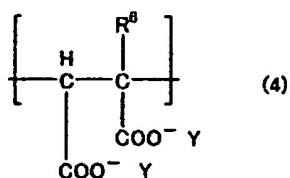
40 Para la presente invención se han estudiado atentamente las especificaciones de agentes de encolado para fibras de vidrio que se pueden usar para cualquiera de las resinas termoplásticas que se emplean ampliamente como resinas de matriz, tales como las resinas de poliolefina y las resinas de poliamida. Como resultado, se encontró que cuando se usan como agentes formadores de película los compuestos de polímero anfótero que se emplean convencionalmente en el campo de los productos químicos para la fabricación de papel (véase la Publicación de Patente Japonesa N° 3291506), se obtiene un agente de encolado con una alta flexibilidad de uso para resinas de  
45 matriz, y que el agente de encolado se puede aplicar para la producción de hebras cortadas y gránulos LFT; y la invención se completó con este hallazgo.

La invención proporciona un agente de encolado para fibras de vidrio que es adecuado para la producción de hebras cortadas (de aquí en adelante, referido como "agente de encolado primero"). Específicamente, el agente de encolado primero comprende un compuesto de polímero anfótero, un lubricante y agua, y en el que el compuesto de polímero anfótero comprende al menos una unidad catiónica seleccionada del grupo consistente en las alilaminas representadas por las siguientes fórmulas generales (1), (2a), (2b), (3a) o (3b), y las sales de ácido inorgánico y las sales de ácido orgánico de las mismas, y al menos una unidad aniónica representada por las siguientes fórmulas  
50 generales (4), (5) o (6);



R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno independientemente, representan hidrógeno, un grupo metilo, etilo o ciclohexilo; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, cada uno independientemente, representan hidrógeno, un grupo metilo, etilo o bencilo; y X representa un anión. Como ejemplos del anión X se pueden mencionar los aniones inorgánicos tales como el Cl<sup>-</sup>, 1/2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, y los aniones orgánicos tales como el CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> y HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

5



R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo metilo; y cada Y independientemente representa un catión seleccionado entre Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1/2 Ca<sup>2+</sup>, 1/2 Mg<sup>2+</sup>, 1/2 Fe<sup>2+</sup>, 1/3 Al<sup>3+</sup> y 1/3 Fe<sup>3+</sup>.

10

El agente de encolado primero usado puede ser uno cualquiera en que la resina de matriz, en la resina reforzada con fibra de vidrio, sea cualquier poliolefina o poliamida. De este modo, el agente de encolado primero se puede aplicar para la producción de hebras cortadas que son útiles como tales materiales de refuerzo de resinas termoplásticas.

15

Además, puesto que el agente de encolado primero tiene una viscosidad menor que un agente de encolado que contiene un copolímero de anhídrido maleico, tal como un copolímero de butadieno y ácido maleico, esto permite un control suficiente de la adherencia sobre las fibras de vidrio durante la etapa de producción de los haces de fibras de vidrio. Por consiguiente, se puede conseguir una facilidad de trabajo y una economía suficientemente altas. El agente de encolado primero también permite evitar adecuadamente la coloración del molde provocada por el agente de encolado.

20

Preferiblemente, en el agente de encolado primero, el compuesto de polímero anfótero es un copolímero de ácido maleico y al menos una unidad catiónica seleccionada del grupo consistente en las allaminas representadas por las

fórmulas generales (1), (2a), (2b), (3a) o (3b), con preferencia sobre las sales de ácido inorgánico y las sales de ácido orgánico de las mismas. Como compuesto de polímero anfótero es más preferido usar un copolímero de una dialilamina y ácido maleico. Un compuesto de polímero anfótero que comprende un copolímero de una dialilamina y ácido maleico tiene la ventaja de permitir la preparación de un agente de encolado para fibras de vidrio que puede presentar un rendimiento estable comparado con los compuestos de polímero anfótero a base de diferentes clases de polímeros.

Preferiblemente, el agente de encolado primero contiene 50-90% en peso del compuesto de polímero anfótero, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado para fibras de vidrio. Los componentes no volátiles según la invención son unos componentes que no se volatilizan cuando el agente de encolado para fibras de vidrio se reviste sobre un filamento de fibras de vidrio y se calienta a 110°C.

El pH del agente de encolado primero puede estar en el intervalo de 3-5. El agente de encolado primero puede impedir adecuadamente la precipitación y la degeneración de los componentes en el intervalo de pH antes mencionado, que está en el lado ácido. De este modo, en el agente de encolado para fibras de vidrio, se pueden incluir como aditivos los compuestos que actúan bajo condiciones ácidas.

Las hebras cortadas de la invención se obtienen revistiendo los haces de fibras de vidrio, con longitudes de 1-10 mm, con los componentes no volátiles del agente de encolado primero. Las hebras cortadas de la invención se pueden obtener mediante una etapa de revestimiento de los haces de fibras de vidrio con el agente de encolado primero, una etapa de separación de los componentes volátiles del agente de encolado primero que se ha adherido sobre los haces de fibras de vidrio, y una etapa de corte a 1-10 mm de los haces de fibras de vidrio revestidos con el agente de encolado primero.

El método para producir un molde de resina reforzada con fibra de vidrio según la invención comprende una etapa de amasado, en la que se amasan las hebras cortadas según la invención y una resina termoplástica (resina de matriz), y una etapa de moldeo, en la que la mezcla amasada obtenida en la etapa de amasado se moldea por inyección para obtener un molde. La resina de matriz usada en el método de la invención puede ser una resina de poliolefina o una resina de poliamida.

La invención también proporciona un agente de encolado para fibras de vidrio que es adecuado para la producción de gránulos LFT (de aquí en adelante, referido como "agente de encolado segundo"). Específicamente, el agente de encolado segundo comprende un compuesto de organosilano, como componente esencial adicional, además del compuesto de polímero anfótero, el lubricante y el agua contenidos en el agente de encolado primero. El agente de encolado segundo contiene 20% en peso, o más, y menos de 50% en peso del compuesto de polímero anfótero, basado en el peso total de los componentes no volátiles. En el agente de encolado segundo, el compuesto de polímero anfótero actúa como un agente formador de película, mientras que el compuesto de organosilano actúa como un agente de acoplamiento.

El agente de encolado segundo usado puede ser uno cualquiera en el que la resina de matriz, en la resina reforzada con fibra de vidrio, sea cualquier poliolefina o poliamida. Por consiguiente, el agente de encolado segundo es adecuado como agente de encolado para empaquetar filamentos de fibra de vidrio, cuando se producen gránulos LFT que se obtienen mediante impregnación con tales resinas termoplásticas.

En el agente de encolado segundo, como compuesto de polímero anfótero, se prefiere usar un copolímero de una dialilamina y ácido maleico. Un compuesto de polímero anfótero que comprende un copolímero de una dialilamina y ácido maleico tiene la ventaja de permitir la preparación de un agente de encolado para fibras de vidrio que puede presentar un rendimiento estable comparado con los compuestos de polímero anfótero a base de diferentes clases de polímeros.

El pH del agente de encolado segundo puede estar en el intervalo de 3-6. El agente de encolado segundo puede impedir adecuadamente la precipitación y la degeneración de los componentes en el intervalo de pH antes mencionado, que está en el lado ácido. De este modo, en el agente de encolado segundo, se pueden incluir como aditivos compuestos que actúan bajo condiciones ácidas.

Los haces de fibras de vidrio de la invención se revisten con los componentes no volátiles del agente de encolado segundo.

Los gránulos LFT de la invención comprenden uno o más haces de fibras de vidrio según la invención, extendiéndose los haces de fibras de vidrio de un extremo al otro. Los gránulos se cortan a la longitud preestablecida, pero preferiblemente los haces de fibras de vidrio no se cortan dentro de los gránulos sino que se extienden de un extremo al otro de los gránulos. Cuando está presente una pluralidad de haces de fibras de vidrio, los haces de fibra pueden ser lineales y aproximadamente paralelos entre sí, o pueden ser trenzados. Como resina termoplástica (resina de matriz) según la invención se puede usar una resina de poliolefina o una resina de poliamida.

El molde de LFT de la invención se puede obtener mediante moldeo por inyección mediante un método conocido convencionalmente que use los gránulos LFT.

**Efecto de la invención**

Según la invención, se proporciona un agente de encolado primero que comprende un agente de revestimiento con una alta flexibilidad de uso para resinas de matriz de resinas reforzadas con fibra de vidrio. También se proporcionan unas hebras cortadas obtenidas mediante el empaquetado con el agente de encolado primero, y un método para producir un molde de resina reforzada con fibra de vidrio que emplea las hebras cortadas.

Además, según la invención, se proporciona un agente de encolado segundo que puede presentar un rendimiento satisfactorio incluso cuando se prepara con un pH en el lado ácido, y que tiene una flexibilidad de uso suficientemente alta para resinas de matriz. Todavía se proporciona además unos haces de fibras de vidrio y unos gránulos LFT que comprenden el agente de encolado segundo, y un molde de resina reforzada con fibra de vidrio producido a partir de los gránulos.

**Descripción de unas realizaciones**

Realización primera

(Agente de encolado primero)

El agente de encolado primero es un agente de encolado acuoso adecuado para empaquetar fibras de vidrio durante la producción de hebras cortadas. El agente de encolado primero contiene un compuesto de polímero anfótero como agente de revestimiento, un lubricante y agua como solvente. Primeramente se explicará el compuesto de polímero anfótero usado para la preparación del agente de encolado primero.

El compuesto de polímero anfótero tiene al menos una unidad catiónica representada por las fórmulas generales (1), (2a), (2b), (3a) o (3b) anteriores, y al menos una unidad aniónica representada por las fórmulas generales (4), (5) o (6) anteriores, y el compuesto de polímero anfótero se obtiene mediante copolimerización del monómero catiónico y el monómero aniónico.

Como monómeros catiónicos se pueden mencionar las monoalilaminas y las dialilaminas.

Como monoalilaminas se pueden mencionar la monoalilamina, N-metilalilamina, N-etilalilamina, N,N-dimetilalilamina, N,N-dietilalilamina, N-ciclohexilalilamina, N,N-(metil)ciclohexilalilamina, N,N-(etil)ciclohexilalilamina y N,N-diciclohexilalilamina.

Como dialilaminas se pueden mencionar la dialilamina, N-metildialilamina, N-etildialilamina, N-bencildialilamina, cloruro de dialildimetilamonio, bromuro de dialildimetilamonio, yoduro de dialildimetilamonio, sulfato de metildialildimetilamonio, cloruro de dialildietilamonio, bromuro de dialildietilamonio, yoduro de dialildietilamonio, sulfato de metildialildietilamonio, cloruro de dialilmetilbencilamonio, bromuro de dialilmetilbencilamonio, yoduro de dialilmetilbencilamonio, metilsulfato de dialilmetilbencilamonio, cloruro de dialiletilbencilamonio, bromuro de dialiletilbencilamonio, yoduro de dialiletilbencilamonio, metilsulfato de dialiletilbencilamonio, cloruro de dialildibencilamonio, bromuro de dialildibencilamonio, yoduro de dialildibencilamonio y sulfato de metildialildibencilamonio.

Cualquiera de estos monómeros catiónicos se puede usar solo o en combinaciones de dos o más.

Además, en las monoalilaminas y las dialilaminas, como monómeros de partida para la copolimerización se pueden usar las sales de ácido inorgánico tales como los clorhidratos, sulfatos, nitratos o fosfatos, o las sales de ácido orgánico tales como los acetatos o isetionatos, de las aminas. Desde el punto de vista de impedir la coloración de las fibras de vidrio y del molde que se produce debido al agente de encolado, se prefiere usar un clorhidrato de amina. En lugar de usar estas sales como monómeros de partida, los componentes ácidos (ácidos inorgánicos y orgánicos) antes mencionados se pueden añadir después de la copolimerización con los monómeros aniónicos mencionados más adelante, para añadir componentes ácidos al copolímero.

Como monómeros aniónicos se pueden mencionar el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido citracónico, el ácido itacónico, y las sales de sodio, las sales de potasio y las sales de amonio de los mismos. Cualquiera de estos monómeros aniónicos se puede usar solo o en combinaciones de dos o más.

Preferiblemente, el compuesto de polímero anfótero se obtiene mediante copolimerización de al menos un monómero catiónico seleccionado entre las monoalilaminas, dialilaminas, N-metildialilaminas, N-bencildialilaminas y cloruro de dialilmetilamonio, con al menos un monómero aniónico seleccionado entre el ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y anhídrido itacónico, y más preferiblemente mediante copolimerización de una dialilamina y ácido maleico.

Para el copolímero que se compone del compuesto de polímero anfótero, la relación molar de la mezcla reaccionante del monómero catiónico y el monómero aniónico (monómero catiónico/monómero aniónico) preferiblemente es 10/1-1/1, y más preferiblemente 5/1-2,5/1. Una relación molar de la mezcla reaccionante mayor de 10/1 tenderá a provocar la coloración de las fibras de vidrio y del molde, mientras que una relación menor de 1/1 tenderá a interferir con la síntesis del copolímero.

Una relación molar de la mezcla reaccionante en el intervalo de 5/1-2,5/1 permite la síntesis de un compuesto de polímero anfótero que puede presentar un rendimiento adecuado incluso en un agente de encolado con un valor del pH en el intervalo ácido, debido a la relación con el punto isoeléctrico descrito más adelante. Tales compuestos de polímero anfótero se pueden usar junto con unos aditivos (por ejemplo, lubricantes) que actúan bajo condiciones ácidas, aumentando de este modo el grado de libertad de selección de los aditivos, comparado con los copolímeros de butadieno y ácido maleico convencionales cuya función como agentes de revestimiento se presenta solamente en el intervalo de pH neutro o alcalino.

La relación molar de la mezcla reaccionante del monómero catiónico y el monómero aniónico tiene un efecto considerable sobre el punto isoeléctrico del compuesto de polímero anfótero. El estado de carga eléctrica del compuesto de polímero anfótero varía significativamente dependiendo del valor del pH de la solución, y las cargas positivas y negativas de la molécula se equilibran a un pH específico (punto isoeléctrico), dando lugar a una carga eléctrica global 0. Cuando el pH del agente de encolado está próximo al punto isoeléctrico del compuesto de polímero anfótero, tiende a producirse la precipitación del compuesto de polímero anfótero, y tal precipitación dificulta el uso del agente de encolado y evita que el agente de encolado presente un rendimiento adecuado.

Por ejemplo, cuando en un copolímero de una dialilamina y ácido maleico (dialilamina/ácido maleico) la relación molar de la mezcla reaccionante es 1/1, se produce precipitación si el pH del agente de encolado preparado con el uso del mismo está en el intervalo de 3,5-5,5. Similarmente, si el pH es 5,0-10,0, se produce precipitación cuando la relación molar de la mezcla reaccionante es 2/1 o, si el pH es 11,0-13,0, cuando la relación molar de la mezcla reaccionante es 3/1. Por consiguiente, el pH del agente de encolado se puede ajustar en un intervalo en el que no se produzca precipitación durante la preparación del agente de encolado. Cuando se desea ajustar el agente de encolado a un valor del pH deseado, es suficiente sintetizar el compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante tal que no se produzca precipitación a ese pH.

En el ejemplo del copolímero de una dialilamina y ácido maleico mencionado antes, el intervalo de pH en el que se produce la precipitación se desplaza hacia el lado alcalino conforme la relación molar de la mezcla reaccionante de la dialilamina aumenta. Por ejemplo, cuando se sintetiza el compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante de 3/1, el pH para el que se produce la precipitación está en el intervalo de 11,0-13,0, y por lo tanto el intervalo ajustable del pH del agente de encolado es más amplio (incluyendo el intervalo ácido, el intervalo neutro y el intervalo alcalino por debajo de un pH 11,0).

El uso de ácido maleico como monómero aniónico para la síntesis del compuesto de polímero anfótero tiene la siguiente ventaja. Específicamente, el ácido maleico no se homopolimeriza fácilmente y de este modo avanza adecuadamente la reacción de copolimerización con el monómero catiónico. Por consiguiente, el compuesto de polímero anfótero que se sintetiza puede reducir satisfactoriamente la precipitación fuera del intervalo de pH próximo a su punto isoeléctrico, permitiendo de este modo la preparación de un agente de encolado que puede presentar un rendimiento estable.

Por el contrario, un compuesto de polímero anfótero sintetizado mediante una reacción de copolimerización entre una dialilamina o una alilamina, usando ácido acrílico en lugar de ácido maleico, puede que no siempre presente un agente de encolado con un rendimiento satisfactorio. Específicamente, debido a que la homopolimerización del ácido acrílico se produce durante la síntesis del copolímero de dialilamina/ácido acrílico, la precipitación tiene lugar incluso fuera del intervalo de pH próximo al punto isoeléctrico, haciendo difícil preparar un agente de encolado que pueda presentar un rendimiento estable. Cuando se sintetizan copolímeros de alilaminas y ácido acrílico, también es difícil obtener unos copolímeros de peso molecular adecuado para los agentes de revestimiento de los agentes de encolado. Debido a que los copolímeros de alilamina/ácido acrílico tienen unos pesos moleculares inferiores a los adecuados, con los agentes de encolado preparados a partir de ellos no es posible obtener una revestibilidad suficiente.

Ahora se explica un método para producir un compuesto de polímero anfótero. Primero, se mezclan en agua un monómero catiónico y un monómero aniónico. La concentración de monómeros en el agua durante la polimerización normalmente es de 10-75% en peso, aunque esto depende del tipo de monómeros.

La reacción de copolimerización es una reacción de copolimerización por radicales, y se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización por radicales. No hay restricciones particulares sobre el tipo de catalizador de polimerización por radicales, y se pueden mencionar los peróxidos tales como el hidropéroxido de t-butilo, las sales del ácido persulfúrico tales como el persulfato de amonio, el persulfato de sodio y el persulfato de potasio, y los compuestos azoicos solubles en agua a base de azobis o de diazo.

Generalmente, la cantidad añadida de catalizador de polimerización por radicales es 1-5% en moles, y preferiblemente 1-3% en moles, con respecto al monómero. Generalmente, la temperatura de polimerización es 20-100°C, y preferiblemente 35-75°C, y generalmente el tiempo de polimerización es 20-150 horas, y preferiblemente 30-100 horas. El uso de aire como atmósfera para la polimerización no presenta problemas especiales para la polimerización, pero también se puede usar una atmósfera de un gas inerte tal como el nitrógeno.

Preferiblemente, el compuesto de polímero anfótero tiene un grado de polimerización tal que la viscosidad intrínseca está en el intervalo de 0,01-1,0 cm<sup>3</sup>/g.

5 Preferiblemente, el contenido del compuesto de polímero anfótero en el agente de encolado primero es 50-90% en peso, y más preferiblemente 60-80% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado primero. Un contenido del compuesto de polímero anfótero menor que 50% en peso dará lugar a una revestibilidad insuficiente y tenderá a provocar afelpamiento cuando se cortan los haces de fibras de vidrio, mientras que un contenido mayor de 90% en peso dará lugar a una lubricidad insuficiente y tenderá a producir afelpamiento durante la etapa de arrollamiento del haz de fibras de vidrio y las etapas posteriores.

10 Preferiblemente, el agente de encolado primero contiene como aditivo un compuesto de organosilano. El agente de encolado primero puede comprender además, aparte del compuesto de polímero anfótero y el lubricante, resinas sintéticas, reguladores del pH, tensioactivos, agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes antisépticos, así como alcoholes tales como el metanol, el etanol o el isopropanol, y otros solventes orgánicos.

15 Como ejemplos de compuestos de organosilano se pueden mencionar los compuestos de silano con grupos vinilo tales como el viniltrimetoxisilano, y los compuestos de silano con grupos amino tales como el  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano o N- $\beta$ -(N-vinilbencilaminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano. Desde el punto de vista de la compatibilidad con la resina de matriz, como compuestos de organosilano para la invención se prefieren, entre estos compuestos de silano, los compuestos de silano con grupos amino.

20 Los compuestos de organosilano tienen un grupo reactivo que se enlaza con las fibras de vidrio y un grupo hidrófobo (grupo orgánico) con afinidad por las resinas termoplásticas. De este modo, al incluir un compuesto de organosilano en el agente de encolado primero, el compuesto de organosilano actúa como un agente de acoplamiento de silano para mejorar la adherencia interfacial entre los haces de fibras de vidrio y la resina termoplástica.

25 Preferiblemente, el contenido del compuesto de organosilano del agente de encolado primero es 5-20% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado primero. Un contenido del compuesto de organosilano fuera de este intervalo tenderá a reducir la resistencia del molde.

30 Como resinas sintéticas, distintas de los compuestos de polímero anfótero antes mencionados, se pueden usar emulsiones, dispersiones o soluciones acuosas de resinas convencionalmente conocidas, tales como las resinas de uretano, las resinas de polietileno y las resinas acrílicas. Estas resinas pueden actuar como agentes formadores de película o lubricantes. Preferiblemente, el contenido de las resinas distintas de los compuestos de polímero anfótero no es mayor de 30% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado primero.

35 Se puede usar un lubricante cualquiera, sin restricciones particulares sobre el tipo, siempre que permita que se consiga una alta facilidad de trabajo en la etapa de hilado y en la etapa de corte de los haces de fibras de vidrio para obtener hebras cortadas. Como lubricantes que son útiles para obtener una alta facilidad de trabajo en estas etapas se pueden mencionar los productos de condensación de la tetraetilenpentamina y el ácido esteárico (de aquí en adelante referidos como "TEPA/SA"). Preferiblemente, la relación molar de la mezcla reaccionante de tetraetilenpentamina y ácido esteárico está entre los valores 1/1-1/2. En el agente de encolado, el TEPA/SA presenta el alto rendimiento de un lubricante en el intervalo ácido (por ejemplo, un pH de 4,0-5,5). También puede comunicar flexibilidad a los haces de fibras de vidrio en el intervalo ácido. Preferiblemente, el contenido de TEPA/SA es 40 0,01-2% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado primero.

Los ejemplos adicionales de aditivos incluyen las polioxietileno-alquilenaminas, alquil éteres de polioxietileno-alquilenano, copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno, alquil-sulfonatos, cloruro de amonio cuaternario, compuestos de benzodioxol y agentes antisépticos.

45 Como reguladores del pH se prefieren los ácidos débiles, tales como el ácido acético, y preferiblemente se añade un regulador del pH para ajustar el pH del agente de encolado primero a 3,0-5,0. El ajuste del pH permite que se presente la función como flexibilizador del TEPA/SA, mientras que también fomenta la hidrólisis del compuesto de organosilano.

50 El agua usada para preparar el agente de encolado primero puede ser de cualquier tipo que pueda disolver o dispersar los componentes antes mencionados, y los ejemplos adecuados incluyen el agua tratada mediante cambio iónico y el agua destilada. Para la preparación del agente de encolado primero, se pueden añadir al agua los componentes en cantidades tales que la relación en peso de los componentes no volátiles sea 2-10% en peso (más preferiblemente 3-8% en peso), basado en el peso total del agente de encolado. Si la relación en peso de los componentes no volátiles en el agente de encolado primero está fuera del intervalo de 2-10% en peso, tenderá a ser difícil controlar la adherencia del agente de encolado primero sobre los filamentos de fibra de vidrio.

55 El agente de encolado primero se puede producir por el siguiente método. Primero, se prepara una emulsión acuosa, una dispersión o una solución acuosa del compuesto de polímero anfótero que ha de actuar como agente

formador de película. Preferiblemente se añade a ello un compuesto de organosilano. También se prefiere añadir los aditivos mencionados antes, conforme sea necesario.

(Hebras cortadas)

5 Las hebras cortadas de la invención se producen a partir de los haces de fibras de vidrio obtenidos hilando una pluralidad de filamentos de fibra de vidrio. Específicamente, las hebras cortadas se pueden obtener mediante una etapa de revestimiento de los haces de fibras de vidrio con el agente de encolado primero, una etapa de separación de los componentes volátiles del agente de encolado primero, y una etapa de corte de los haces de fibras de vidrio revestidos a una longitud apropiada (por ejemplo 1-10 mm).

10 El agente de encolado primero está presente entre los filamentos de fibra de vidrio y actúa como adhesivo (aglutinante) para ligar los filamentos de fibra de vidrio. Además, el agente de encolado primero reviste la periferia exterior de los filamentos de fibra de vidrio como una película continua o discontinua, y de este modo tiene la función de proteger a las fibras de vidrio.

15 Preferiblemente, los diámetros de los filamentos de fibra de vidrio usados en el haz de fibras de vidrio son 3-23  $\mu\text{m}$ . Para aumentar la eficacia de la producción, preferiblemente, el número de filamentos de los haces de fibras de vidrio es 200-5.000. Preferiblemente, el título de hilado de los haces de fibras de vidrio es 100-4.000 tex. La composición del vidrio de los filamentos de fibra de vidrio puede ser, por ejemplo, vidrio E, vidrio S o vidrio C.

20 Preferiblemente, el peso (revestimiento) de los componentes no volátiles del agente de encolado primero con respecto a 100 partes en peso de los filamentos de fibra de vidrio es 0,1-2,0 partes en peso, y más preferiblemente 0,3-1,5 partes en peso. Un revestimiento de componentes no volátiles menor de 0,1 partes en peso tenderá a dar lugar a una escasa propiedad de empaquetado y a la producción de afelpamiento en los haces de fibras de vidrio, mientras que un revestimiento mayor de 2,0 partes en peso tenderá a dar lugar a una fuerza de adherencia excesiva y una manejabilidad reducida en la etapa de moldeo.

25 Cuando se obtienen hebras cortadas según la invención, los haces de fibras de vidrio se pueden bobinar, o usar sin bobinar, durante la etapa de tratamiento de revestimiento con el agente de encolado primero y la etapa de corte. Además, la separación de los componentes volátiles del agente de encolado primero se puede realizar mediante secado en el intervalo de temperaturas comprendido desde la temperatura ordinaria a 150°C, tanto antes como después de la etapa de corte.

(Método para producir un molde de resina reforzada con fibra de vidrio)

30 El método para producir un molde de resina reforzada con fibra de vidrio según la invención es un método en el que se amasan las hebras cortadas antes mencionadas y la resina termoplástica (resina de matriz) de la invención, y la mezcla amasada se introduce en un troquel para obtener el molde.

La resina termoplástica que compone el molde puede ser una resina termoplástica tal como, por ejemplo, una resina de poliolefina o una resina de poliamida, o una resina de policarbonato, una resina de poliéster de cristales líquidos, una resina de sulfuro de polifenileno o una resina de poliéster.

35 Como ejemplos de resinas de poliolefina se pueden mencionar los homopolímeros de olefina tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno y el polimetilpenteno, y sus copolímeros. Cualquiera de estas resinas de poliolefina se puede usar sola, o se pueden usar dos o más en combinación.

40 Como resinas de poliamida se prefieren aquellas en las que la estructura química entre los enlaces amida es un hidrocarburo alifático divalente, un hidrocarburo alicíclico divalente o un hidrocarburo aromático divalente, o una combinación de ellos (tal como el nylon 6, nylon 66, nylon 10, nylon 12 y nylon 610). Cualquiera de estas resinas de poliamida se puede usar sola, o se pueden usar dos o más en combinación.

45 Preferiblemente, la cantidad de hebras cortadas a combinar con la resina de matriz durante la producción de la mezcla amasada es 20-60 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso como peso total del molde. Una cantidad de hebras cortadas menor de 20 partes en peso tenderá a dar lugar a una insuficiente resistencia mecánica del molde, mientras que una cantidad mayor de 60 partes en peso tenderá a reducir la moldeabilidad. La etapa de amasado y la etapa de moldeo se pueden llevar a cabo bajo condiciones conocidas en la técnica anterior.

Realización segunda

(Agente de encolado segundo)

50 El agente de encolado segundo es un agente de encolado acuoso adecuado para empaquetar fibras de vidrio durante la producción de LFT. Específicamente, el agente de encolado segundo comprende como componentes esenciales un compuesto de polímero anfótero, un compuesto de organosilano, un lubricante y agua. En el agente de encolado segundo el compuesto de polímero anfótero, el compuesto de organosilano y los aditivos pueden ser los mismos que se usaron para la preparación del agente de encolado primero. La siguiente explicación del agente de encolado segundo se orienta sobre las diferencias con el agente de encolado primero descrito antes.

Preferiblemente, el contenido del compuesto de polímero anfótero en el agente de encolado segundo es al menos 20% en peso y menos de 50% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo. Un contenido del compuesto de polímero anfótero menor de 20% en peso dará lugar a una revestibilidad inadecuada y producirá afelpamiento en los haces de fibras de vidrio, mientras que un contenido de 50% en peso o mayor puede provocar una escasez de lubricante, dando lugar a una lubricidad insuficiente y produciendo afelpamiento en el haz de fibras de vidrio.

Preferiblemente, el contenido del compuesto de organosilano del agente de encolado segundo es 10-50% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo. Un contenido del compuesto de organosilano menor de 10% en peso tenderá a reducir la resistencia mecánica del molde, mientras que un contenido mayor de 50% en peso tenderá a endurecer los haces de fibras de vidrio y a producir afelpamiento.

El agente formador de película o lubricante usado en el agente de encolado segundo puede ser una resina conocida convencionalmente tal como una resina de uretano, una resina de polietileno o una resina acrílica, en lugar del compuesto de polímero anfótero antes mencionado. Preferiblemente, el contenido de resinas distintas de los compuestos de polímero anfótero no es mayor de 20% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo.

Como lubricantes se prefieren los que aumentan la manejabilidad en la etapa de hilado, la etapa de corte de los haces de fibras de vidrio y la etapa de impregnación de los haces de fibras de vidrio con la resina de matriz, y se pueden mencionar los lubricantes iniónicos y los lubricantes catiónicos. Preferiblemente, el contenido es 0,1-50% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo.

En el agente de encolado segundo es particularmente preferido usar TEPA/SA como lubricante, para obtener una alta manejabilidad en las etapas mencionadas antes. Preferiblemente, para el TEPA/SA la relación molar de la mezcla reaccionante de tetraetilenpentamina y ácido esteárico está entre los valores 1/1-1/2. En el agente de encolado el TEPA/SA presenta el rendimiento alto de un lubricante en el intervalo ácido (por ejemplo, pH 4,0-5,5). También puede comunicar flexibilidad a los haces de fibras de vidrio en el intervalo ácido.

De este modo, con el fin de conseguir unos niveles altos, tanto para la inhibición de generación de pelusa como para la hilabilidad, preferiblemente el TEPA/SA se añade al agente de encolado segundo en un 0,01-3% en peso, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo, y preferiblemente como regulador del pH se añade un ácido débil, tal como el ácido acético, para ajustar el pH del agente de encolado a 3,0-5,0 (más preferiblemente 3,5-4,5). La hidrólisis del compuesto de organosilano se puede fomentar con un pH dentro de este intervalo.

El agua usada para preparar el agente de encolado segundo puede ser de cualquier tipo que pueda disolver o dispersar los componentes antes mencionados, y los ejemplos adecuados incluyen el agua tratada mediante cambio iónico y el agua destilada. Para la preparación del agente de encolado segundo, se pueden añadir al agua los componentes en cantidades tales que la relación en peso de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo sea 0,3-2% en peso, basado en el peso total del agente de encolado. Si la relación en peso de los componentes no volátiles en el agente de encolado segundo está fuera del intervalo de 0,3-2% en peso, tenderá a ser difícil controlar la adherencia del agente de encolado segundo sobre los filamentos de fibra de vidrio.

El agente de encolado segundo se puede producir por el método siguiente. Primero, se prepara una emulsión acuosa, una dispersión o una solución acuosa del compuesto de polímero anfótero que ha de actuar como agente formador de película. El agente de encolado segundo se puede obtener mediante adición de un agente de acoplamiento de silano.

(Haces de fibras de vidrio)

Los haces de fibras de vidrio de la invención comprenden unos filamentos de fibra de vidrio empaquetados con el agente de encolado segundo descrito antes. Es decir, los haces de fibras de vidrio de la invención están compuestos por una pluralidad de filamentos de fibra de vidrio y por el agente de encolado segundo, estando el agente de encolado segundo presente entre los filamentos de fibra de vidrio y actuando como adhesivo (aglutinante) para ligar los filamentos de fibra de vidrio. Además, el agente de encolado segundo reviste la periferia exterior de los filamentos de fibra de vidrio como una película, tanto continua como discontinua, y de este modo tiene la función de proteger a las fibras de vidrio.

Preferiblemente, el agente de encolado segundo tiene una resistencia suficiente para mantener en forma de haz los filamentos de fibra de vidrio durante el uso de los haces de fibras de vidrio y para permitir una impregnación eficaz de la resina de matriz. Sin embargo, el agente de encolado segundo no necesita estar distribuido uniformemente entre los haces de fibras de vidrio. Es decir, desde el punto de vista de la adherencia entre los filamentos de fibra de vidrio, preferiblemente el agente de encolado segundo se distribuye con una concentración aproximadamente uniforme desde el borde exterior de los haces de fibras de vidrio hacia el centro, y, por ejemplo, para la invención se pueden emplear haces de fibras de vidrio incluso con una construcción tal que tengan un alta concentración en los

bordes y una baja concentración en la sección central, siempre que puedan sujetar los filamentos de fibra de vidrio y no presenten problemas para el uso práctico.

5 Preferiblemente, los diámetros de los filamentos de fibra de vidrio usados en el haz de fibras de vidrio de la invención son 3-23  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, los haces de fibras de vidrio consisten en haces de 200-4.000 filamentos de fibra de vidrio. Preferiblemente, el título de hilado de los haces de fibras de vidrio es 100-4.000 tex. La composición del vidrio de los filamentos de fibra de vidrio puede ser, por ejemplo, vidrio E, vidrio S o vidrio C.

10 Preferiblemente, el peso (revestimiento) de los componentes no volátiles del agente de encolado segundo, con respecto a 100 partes en peso de filamentos de fibra de vidrio, es 0,05-1,5 partes en peso, y más preferiblemente 0,1-1,0 partes en peso. Un revestimiento de un componente no volátil menor de 0,05 partes en peso tenderá a dar lugar a una propiedad de empaquetado escasa y a la producción de afelpamiento en los haces de fibras de vidrio, mientras que un revestimiento mayor de 1,5 partes en peso tenderá a dar lugar a una fuerza de adherencia excesiva y la producción de afelpamiento en los haces de fibras de vidrio.

15 Los haces de fibras de vidrio de la invención se pueden producir mediante: usar un aplicador del tipo rodillo o un aplicador del tipo cinta para revestir el agente de encolado segundo sobre los filamentos de fibra de vidrio que se han extraído de una boquilla (casquillo) de platino, recogerlos con un colector para empaquetar los filamentos de fibra de vidrio, y luego secarlos entre la temperatura ambiente y 150°C y separar los componentes volátiles tales como el agua. También se pueden trenzar, según sea apropiado.

20 Los haces de fibras de vidrio revestidos con el agente de encolado segundo se arrojan y se someten a un tratamiento de secado para permitir su almacenamiento en forma de canilla bobinada. Puesto que el agente de encolado segundo tiene una alta flexibilidad de uso para resinas de matriz, el tipo de canilla bobinada se puede usar eficazmente para múltiples propósitos.

(Gránulos LFT)

25 Los gránulos LFT se pueden producir por el siguiente procedimiento a partir de una canilla bobinada producida por el método descrito antes. Específicamente, el haz de fibras de vidrio se extrae de la canilla bobinada y se combina un hilado único o unos múltiples hilados (2-10) del haz de fibras de vidrio para fabricar un haz de fibras de vidrio (mecha) con un título de hilado de 100-8.000 tex. Éste se impregna con una resina de matriz y se extrae del troquel, y se puede cortar a la longitud preestablecida de 3-30 mm (más preferiblemente 5-15 mm). Preferiblemente, la resina de matriz impregnada es una resina termoplástica, y como resinas termoplásticas se pueden mencionar las resinas de poliolefina y las resinas de poliamida. Los ejemplos adicionales incluyen resinas termoplásticas tales como las resinas de policarbonato, las resinas de poliéster, las resinas de poliéster de cristales líquidos y las resinas de sulfuro de polifenileno.

30 Como ejemplos de resinas de poliolefina se pueden mencionar los homopolímeros de olefina tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutadieno y el polimetilpenteno, y sus copolímeros. Cualquiera de estas resinas de poliolefina se puede usar sola, o se pueden usar dos o más en combinación.

35 Como resinas de poliamida se prefieren aquellas en las que la estructura química entre los enlaces amida es un hidrocarburo alifático divalente, un hidrocarburo alicíclico divalente o un hidrocarburo aromático divalente, o sus combinaciones (tal como el nylon 6, nylon 66, nylon 10, nylon 12 y nylon 610). Cualquiera de estas resinas de poliamida se puede usar sola, o se pueden usar dos o más en combinación.

40 Las resinas de matriz se pueden impregnar en los haces de fibras de vidrio de modo que el contenido de fibras de vidrio, basado en el peso total de los haces de resina de vidrio impregnados con resina, sea 20-80% en peso (preferiblemente 30-70% en peso). Si el contenido de fibras de vidrio es menor de 20% en peso, la resistencia mecánica del molde tenderá a ser insuficiente, mientras que si es mayor de 80% en peso, tenderán a producirse defectos de impregnación, dando lugar potencialmente a una inadecuada resistencia al agua del molde.

45 Mediante moldeo por inyección de gránulos LFT se produce un molde de resina reforzada con fibra de vidrio. Específicamente, el molde se produce mediante una etapa de moldeo. Es decir, los gránulos LFT se calientan para plastificarlos e introducirlos en un troquel para producir el molde. La etapa de moldeo puede ser un moldeo por inyección bajo condiciones conocidas.

## Ejemplos

50 Ahora se explican con mayor detalle los ejemplos preferidos de la invención, en la comprensión de que estos ejemplos no son en modo alguno limitativos de la invención.

Preparación del agente de encolado primero

(Ejemplo 1)

Una cantidad apropiada de ácido acético se añadió a agua purificada para obtener una solución acuosa diluida de ácido acético con un pH 4. Después de añadir al recipiente que contenía la solución acuosa diluida de ácido acético

los componentes enumerados en la Tabla 1, en las cantidades indicadas, posteriormente se añadió ácido acético hasta un pH 4 y se aumentó la cantidad total a 100 partes en peso para preparar un agente de encolado. El peso de los componentes no volátiles fue 5,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

5 Se usaron: un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (dialilamina/ácido maleico) de 3/1 (de aquí en adelante referido como DAA/MA3) (concentración de sólidos: 25% en peso) como agente de revestimiento; el diaminosilano N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano (concentración de sólidos: 60% en peso) como compuesto de organosilano; TEPA/SA (nombre comercial: HG-180, producto de Toho Chemical Industry Co., Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) como lubricante; y una resina de uretano (nombre comercial: RC-30K, producto de Nippon NSC, Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) como agente de revestimiento distinto del compuesto de polímero anfótero.

(Ejemplo 2)

15 Se obtuvo un agente de encolado con el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó como lubricante una emulsión de resina de polietileno (nombre comercial: CHEMIPEARL W401, producto de Mitsui Chemicals, Inc., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar de TEPA/SA, y cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 1 se añadió a agua purificada, sin adición de ácido acético, para preparar el agente de encolado. El peso de los componentes no volátiles fue 5,1% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo, y el pH fue 9. Para este ejemplo se usó como lubricante una emulsión de resina de polietileno, porque el rendimiento del TEPA/SA como lubricante es insuficiente en el intervalo alcalino.

(Ejemplo 3)

20 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 9 por el mismo método que el Ejemplo 2, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (dialilamina/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como DAA/MA1) (concentración de sólidos: 25% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 1 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,1% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo 4)

30 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 4 por el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (monoalilamina/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como AA/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 1 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo 5)

35 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 4 por el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (N-metildialilamina/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como MDAA/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 1 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

40 (Ejemplo 6)

45 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 4 por el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (cloruro de dimetildialilamonio/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como DADMAC/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 1 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo Comparativo 1)

50 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 4 por el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó un copolímero de butadieno y un malato (relación molar de la mezcla reaccionante de ácido maleico/butadieno = 1/1, nombre comercial: BG-7, producto de Sanyo Chemical Industries, Ltd., concentración de sólidos: 25% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 2 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo.

(Ejemplo Comparativo 2)

5 Se obtuvo un agente de encolado por el mismo método que el Ejemplo 2, excepto que se usó el mismo copolímero de butadieno y el malato usados en el Ejemplo Comparativo 1 en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 2 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,1% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo, y el pH fue 9.

(Ejemplo Comparativo 3)

10 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 4 por el mismo método que el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de uretano (nombre comercial: RC-30K, producto de Nippon NSC, Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 2 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 5,4% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo. El agente de encolado de este ejemplo comparativo se usa ampliamente para la producción de hebras cortadas para resinas de poliamida.

(Ejemplo Comparativo 4)

15 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 9 por el mismo método que el Ejemplo 2, excepto que se usó una resina de polipropileno modificado con ácido maleico (nombre comercial: HI-TECH P5700, producto de Toho Chemical Industry Co., Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 1, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 2 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 4,1% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo. El agente de encolado de este ejemplo comparativo se usa ampliamente para la producción de hebras cortadas para resinas de polipropileno.

Evaluación de la estabilidad del agente de encolado primero

25 Se evaluó la estabilidad mediante la observación visual de su condición después de 24 horas de la preparación de los agentes de encolado de los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-4. La evaluación se hizo sobre la siguiente escala:

- A: No hay fijación de sólidos.
- B: Fijación de sólidos mínima.
- C: Fijación de sólidos grande, bordes visibles entre la fase sólida y la fase acuosa.

30 El agente de encolado obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 presentó un alto grado de fijación de sólidos (evaluación: C) y no se pudo usar como agente de encolado. Esto se atribuyó al hecho de que el agente de encolado que contiene un copolímero de butadieno y un malato se preparó en el intervalo ácido (pH 4).

Producción de haces de fibras de vidrio y de hebras cortadas

35 Se usó un aplicador del tipo rodillo para revestir unos filamentos de fibra de vidrio E (diámetro de los filamentos: 10 µm, 1.600 filamentos por haz) con los agentes de encolado obtenidos en los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos Comparativos 2-4. El revestimiento fue de 0,6 partes en peso de componentes no volátiles en el agente de encolado, con 100 partes en peso como peso total de las fibras de vidrio. Los haces de fibras de vidrio se cortaron a una longitud de 3 mm y se secaron con aire caliente para obtener las hebras cortadas de los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos Comparativos 2-4.

Evaluación del afelpamiento en las hebras cortadas

40 Unas porciones de 5 kg de cada una de las hebras cortadas se pusieron en un volteador de tambor y se agitaron mediante rotación durante 5 minutos, después de lo cual se las hizo pasar a través de un tamiz con un tamaño de malla que permitía el paso de las hebras cortadas, y el peso de los filamentos rotos en el tamiz se midió y se usó para evaluar el afelpamiento.

Producción de moldes de resina de poliamida

45 Se produjo un molde por el siguiente procedimiento, usando como resina de matriz una resina de poliamida (nombre comercial: LEONA 1402S, nylon 66 de Asahi Kasei Corp.), y cada una de las hebras cortadas. Específicamente, la resina de poliamida y las hebras cortadas se amasaron a una temperatura de 280°C, y la mezcla amasada se introdujo en un troquel para producir los moldes de resina de poliamida de los Ejemplos 1-6 y los Ejemplos Comparativos 2-4 para ser usados en los siguientes ensayos de evaluación. La resina de poliamida y las hebras cortadas se amasaron en unas cantidades tales que el contenido de hebras cortadas fue 30% en peso con respecto al peso total del molde.

Ensayos de evaluación para los moldes de resina de poliamida

5 El molde de resina de poliamida se evaluó por el siguiente método. Específicamente, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto y el tono del color se evaluaron usando unos aparatos de ensayo apropiados. La resistencia a la tracción y la resistencia al impacto (resistencia al impacto Charpy) se midieron según las normas ASTM D638 y ASTM D5942, respectivamente. El tono del color se evaluó usando un medidor de diferencia de color para determinar el valor b según la norma JIS Z 8722.

En la Tabla 1 y la Tabla 2 se muestran las composiciones de los agentes de encolado y los resultados de la evaluación.

Tabla 1

		Contenido de sólidos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Adición de la composición de agente de encolado (partes en peso)	DAA/MA3	25% en peso	14,0	14,0	-	-	-	-
	DAA/MA1	25% en peso	-	-	14,0	-	-	-
	AA/MA	20% en peso	-	-	-	17,5	-	-
	MDAA/MA	20% en peso	-	-	-	-	17,5	-
	DADMAC/MA	20% en peso	-	-	-	-	-	17,5
	Resina de uretano	30% en peso	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
	Diaminosilano	60% en peso	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	TEPA/SA	30% en peso	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1
	Emulsión de resina de polietileno	30% en peso	-	0,5	0,5	-	-	-
	Ácido acético		q.s.	-	-	q.s.	q.s.	q.s.
Propiedades evaluadas	Valor del pH		4	9	9	4	4	4
	Estabilidad		A	A	B	B	B	B
	Hebras cortadas		5	10	5	5	5	5
	Resistencia a la tracción (MPa)		192	193	192	188	188	187
	Resistencia al impacto (kJ/m <sup>2</sup> )		72	68	68	64	66	67
	Tono del color (valor b)		1,4	1,4	1,5	1,7	2,2	2,1

Tabla 2

		Contenido de sólidos	Ejemplo Compar. 1	Ejemplo Compar. 2	Ejemplo Compar. 3	Ejemplo Compar. 4	
Adición de la composición de agente de encolado (partes en peso)	Agente de revestimiento	Copolímero de ácido maleico-butadieno	14,0	14,0	-	-	
		Resina de polipropileno modificado con ácido maleico	-	-	-	11,5	
		Resina de uretano	2,9	2,9	16,0	-	
	Compuesto de organosilano	Diaminosilano	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Lubricante	TEPA/SA	0,1	-	0,1	-	
		Emulsión de resina de polietileno	30% en peso	-	0,5	-	0,5
	Regulador del pH	Ácido acético	q.s.	-	q.s.	-	
	Agente de encolado	Valor del pH		4	9	4	9
		Estabilidad		C	A	A	A
	Propiedades evaluadas	Hebras cortadas	Afelpamiento (g/5 kg)	-	10	1	5
Molde de resina de poliámid		Resistencia a la tracción (MPa)	-	184	185	114	
		Resistencia al impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	-	64	63	24	
		Tono del color (valor b)	-	5,9	2,5	5,8	

## Producción de moldes de resina de polipropileno

Se produjeron unos moldes de resina de polipropileno para el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 2-4 por el siguiente procedimiento, usando como resina de matriz una resina de polipropileno (nombre comercial: AW-564, producto de Mitsui Sumitomo Polyolefin Company) y cada una de las hebras cortadas del Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 2-4. Específicamente, la resina de polipropileno y las hebras cortadas se amasaron a una temperatura de 240°C, y la mezcla amasada se introdujo en un troquel para producir los moldes de resina de polipropileno del Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 2-4 para ser usados en los siguientes ensayos de evaluación. La resina de polipropileno y las hebras cortadas se amasaron en unas cantidades tales que el contenido de hebras cortadas fue 30% en peso con respecto al peso total del molde.

## 10 Ensayos de evaluación para los moldes de resina de polipropileno

Los moldes se evaluaron por el siguiente método. Específicamente, se evaluaron la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto. La resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto (resistencia al impacto Charpy) se midieron según las normas ASTM D638, ASTM D790 y ASTM D5942, respectivamente. Los únicos ensayos de evaluación para el molde de resina de polipropileno del Ejemplo Comparativo 2 fueron para la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de la evaluación.

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Molde de resina de polipropileno	Resistencia a la tracción (MPa)	83	68	70	75
	Resistencia a la flexión (MPa)	150	-	125	135
	Resistencia al impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	42	33	32	35

## Preparación del agente de encolado segundo

## 20 (Ejemplo 7)

Una cantidad apropiada de ácido acético se añadió a agua purificada para obtener una solución acuosa diluida de ácido acético con un pH 5. Después de añadir al recipiente que contenía la solución acuosa diluida de ácido acético los componentes enumerados en la Tabla 4, en las cantidades indicadas, posteriormente se añadió ácido acético hasta un pH 5 y se aumentó la cantidad total a 100 partes en peso para preparar un agente de encolado.

25 Se usaron: un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (dialilamina/ácido maleico) de 3/1 (de aquí en adelante referido como DAA/MA3) (concentración de sólidos: 25% en peso) como compuesto de polímero anfótero (agente de revestimiento); el monoaminosilano  $\gamma$ -aminopropiltriétoxosilano (concentración de sólidos: 60% en peso) como agente de acoplamiento de silano; TEPA/SA (nombre comercial: HG-180, producto de Toho Chemical Industry Co., Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) como lubricante; un alquil éter de polioxietileno-alquileno (nombre comercial: PLURONIC L44, producto de Adeka Corp., contenido de sólidos: 100% en peso) y el copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno (nombre comercial: EMULGEN LS110, producto de Kao Corp., contenido de sólidos: 100% en peso). El peso de los componentes no volátiles fue 1,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

## (Ejemplo 8)

35 Se obtuvo un agente de encolado por el mismo método que el Ejemplo 7, excepto que se usó como lubricante una emulsión de resina de polietileno (nombre comercial: CHEMPEARL W401, producto de Mitsui Chemicals, Inc., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar de TEPA/SA, y se añadió a agua purificada cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4, sin adición de ácido acético, para preparar el agente de encolado. El peso de los componentes no volátiles fue 1,2% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo, y el pH fue 9. Para este ejemplo se usó como lubricante una emulsión de resina de polietileno, porque el rendimiento del TEPA/SA como lubricante es insuficiente en el intervalo alcalino.

## (Ejemplo 9)

45 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 9 por el mismo método que el Ejemplo 8, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (dialilamina/ácido acético) de 1/1 (de aquí en adelante referido como DAA/MA1) (concentración de sólidos: 25% en peso) en lugar del compuesto de

polímero anfótero del Ejemplo 7, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,2% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo 10)

- 5 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 5 por el mismo método que el Ejemplo 7, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (monoalilamina/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como AA/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 7, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo 11)

- 15 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 5 por el mismo método que el Ejemplo 7, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (N-metilalilamina/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como MDAA/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 7, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

(Ejemplo 12)

- 20 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 5 por el mismo método que el Ejemplo 7, excepto que se usó un compuesto de polímero anfótero con una relación molar de la mezcla reaccionante (cloruro de dimetilalilamonio/ácido maleico) de 1/1 (de aquí en adelante referido como DADMAC/MA) (concentración de sólidos: 20% en peso) en lugar del compuesto de polímero anfótero del Ejemplo 7, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo.

25 (Ejemplo Comparativo 5)

- 30 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 5 por el mismo método que el Ejemplo 7, excepto que se usó un éster de ácido acrílico (nombre comercial: VINIBRAN 2647, producto de Nisshin Chemical Industry Co., Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar de DAA/MA3, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,0% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo. El agente de encolado de este ejemplo comparativo se usa ampliamente para la producción de gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio impregnados con resinas de poliamida.

(Ejemplo Comparativo 6)

- 35 Se obtuvo un agente de encolado con un pH 9 por el mismo método que el Ejemplo 8, excepto que se usó polipropileno modificado con ácido maleico (nombre comercial: P-5700, producto de Toho Chemical Industry Co., Ltd., concentración de sólidos: 30% en peso) en lugar de DAA/MA3, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,2% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo. El agente de encolado de este ejemplo comparativo se usa ampliamente para la producción de gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio impregnados con resinas de polipropileno.

(Ejemplo Comparativo 7)

- 45 Se obtuvo un agente de encolado por el mismo método que el Ejemplo 8, excepto que se añadió a agua purificada cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 sin adición de ácido acético para preparar el agente de encolado, se usó un copolímero de butadieno y un malato (reacción molar de la mezcla reaccionante, ácido maleico/butadieno = 1/1, nombre comercial: BG-7, producto de Sanyo Chemical Industries, Ltd., concentración de sólidos: 25% en peso) en lugar de DAA/MA3, y se añadió cada uno de los componentes enumerados en la Tabla 4 en las cantidades indicadas. El peso de los componentes no volátiles fue 1,2% en peso, basado en el peso total del agente de encolado de este ejemplo comparativo, y el pH fue 9.

Producción de haces de fibras de vidrio

- 50 Se usó un aplicador del tipo rodillo para revestir unos filamentos de fibra de vidrio E (diámetro de los filamentos: 17  $\mu\text{m}$ ) con los agentes de encolado obtenidos en los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7, y después de empaquetar en grupos de 400, los haces de fibras de vidrio se arrollaron cilíndricamente para obtener los haces de fibras de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7. El revestimiento fue de 0,2 partes en peso de componentes no volátiles en el agente de encolado, con 100 partes en peso como peso total de las fibras de vidrio.

Los haces de fibras de vidrio revestidos con el agente de encolado se secaron para formar unas películas de revestimiento.

Evaluación de la hilabilidad de los agentes de encolado

5 La hilabilidad de los agentes de encolado se evaluó durante la producción de los haces de fibras de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7. La evaluación de la hilabilidad (propiedad de arrollamiento) se hizo arrollando cilíndricamente cada uno de los haces de fibras de vidrio y evaluando la condición del bobinado como la estabilidad en la etapa de conformación de las canillas bobinadas. La evaluación se hizo sobre la siguiente escala:

A: No hay problemas en absoluto.

B: Ligeras formación de filamentos.

10 C: Amplia formación de filamentos, quiebra potencial de la canilla.

Producción de gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio (resina de matriz: resina de poliamida)

15 Los haces de fibras de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se retorcieron en mechas y cada uno se impregnó con una resina de poliamida (nombre comercial: LEONA 1300S, nylon 66 de Asahi Kasei Corp.) para producir unos haces de fibras de vidrio impregnados con resina. La resina de poliamida se impregnó en un grado tal que el contenido de fibras de vidrio fue 40% en peso, basado en el peso total del haz de fibras de vidrio impregnado con resina. Cada haz de fibras de vidrio impregnado con resina se cortó a una longitud de 10 mm para obtener los gránulos de poliamida reforzada con fibra de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7.

Producción de moldes de resina de poliamida

20 Los gránulos de poliamida reforzada con fibra de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se usaron para producir, mediante moldeo por inyección, los moldes de resina de poliamida de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7.

Ensayos de evaluación para los moldes de resina de poliamida

25 Los moldes de resina de poliamida de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se evaluaron con el siguiente método. Específicamente, se evaluaron la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto Izod (con entalladura) usando unos aparatos de ensayo apropiados. La resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y la resistencia al impacto Izod se midieron según las normas ASTM D638, ASTM D790 y ASTM D256, respectivamente. En la Tabla 4 se muestran las composiciones de los agentes de encolado y los resultados de la evaluación. Los resultados se muestran según el tipo de agente de encolado revestido.

30 Producción de gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio (resina de matriz: resina de polipropileno)

35 Los haces de fibras de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se retorcieron en mechas y cada uno se impregnó con una resina de polipropileno (nombre comercial: AW-564, poliolefina de Mitsui Sumitomo) para producir unos haces de fibras de vidrio impregnados con resina. La resina de polipropileno se impregnó en un grado tal que el contenido de fibras de vidrio fue 40% en peso, basado en el peso total del haz de fibras de vidrio impregnado con resina. Cada haz de fibras de vidrio impregnado con resina se cortó a una longitud de 10 mm para obtener los gránulos de poliolefina reforzada con fibra de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7.

Producción de moldes de resina de polipropileno

40 Los gránulos de poliolefina reforzada con fibra de vidrio de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se usaron para producir, mediante moldeo por inyección, los moldes de poliolefina de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7.

Ensayos de evaluación para los moldes de resina de polipropileno

45 Los moldes de resina de polipropileno de los Ejemplos 7-12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 se sometieron a los mismos ensayos de evaluación que los moldes de resina de poliamida.

En la Tabla 4 se resumen los resultados de la evaluación.

Tabla 4

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ej. Com. 5	Ej. Com. 6	Ej. Com. 7	
Composición del agente de encolado (% en peso)	Agente de revestimiento	Contenido de sólidos	25% en peso	25% en peso	20% en peso	20% en peso	20% en peso	30% en peso	30% en peso	30% en peso	
		DAA/MA3	1,2	1,2	-	-	-	-	-	-	-
		DAA/MA1	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-
		AA/MA	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
		MDAA/MA	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-
		DADM/MA	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-
		Éster de ácido acrílico	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
		Resina de polipropileno modificado con ácido maleico	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
		Copolímero de ácido maleico-butadieno	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2
		Monoaminosilano	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
		TEPA/SA	0,07	-	-	0,07	0,07	0,07	0,07	-	-
		Emulsión de resina de polietileno	-	0,5	0,5	-	-	-	-	-	0,5
		Alquil éter de polioxietileno-alkileno	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		
Ácido acético	q.s.	-	-	-	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	-	-	
Valor del pH	5	9	9	5	5	5	5	5	9	9	
Hilabilidad	A	B	A	B	B	B	B	B	B	C	
Resistencia a la tracción (MPa)	209	211	207	198	197	195	195	206	102	193	
Resistencia a la flexión (MPa)	319	318	315	302	298	296	296	308	154	296	
Resistencia al impacto Izod (kJ/m <sup>2</sup> )	21	23	20	19	18	20	21	21	5	16	
Resistencia a la tracción (MPa)	123	-	-	-	-	-	-	97	119	110	
Resistencia a la flexión (MPa)	199	-	-	-	-	-	-	161	187	178	
Resistencia al impacto Izod (kJ/m <sup>2</sup> )	19	-	-	-	-	-	-	15	15	14	
Propiedades evaluadas	Regulador del pH										
	Agente de encolado										
	Haz de fibras de vidrio										
	Molde de poliamida										
	Molde de polipropileno										

**Aplicabilidad industrial**

Según la invención, se proporciona un agente de encolado para fibras de vidrio con una alta flexibilidad de uso para resinas de matriz de resinas reforzadas con fibra de vidrio.



- 4.- El agente de encolado para fibras de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el valor del pH está en el intervalo de 3-5.
- 5.- El agente de encolado para fibras de vidrio según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende un compuesto de organosilano y que contiene 20% en peso, o más, y menos de 50% en peso del compuesto de polímero anfótero, basado en el peso total de los componentes no volátiles en el agente de encolado para fibras de vidrio.
- 6.- El agente de encolado para fibras de vidrio según la reivindicación 5, en el que el valor del pH está en el intervalo de 3-6.
- 7.- Unas hebras cortadas revestidas con los componentes no volátiles del agente de encolado para fibras de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 8.- Un método para producir un molde que comprende una resina reforzada con fibra de vidrio, que comprende:
- una etapa de amasado en la que se amasan las hebras cortadas según la reivindicación 7 y la resina termoplástica, y
  - una etapa de moldeo en la que la mezcla amasada obtenida en la etapa de amasado se moldea por inyección para obtener un molde.
- 15 9.- Un haz de fibras de vidrio revestidas con los componentes no volátiles del agente de encolado para fibras de vidrio según la reivindicación 5 ó 6.
- 10.- Un gránulo de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio, que comprende uno o más haces de fibras de vidrio según la reivindicación 9, en el que los haces de fibras de vidrio se extienden de un extremo al otro.
- 20 11.- Un molde obtenido mediante moldeo por inyección de los gránulos de resina termoplástica reforzada con fibra de vidrio según la reivindicación 10.