

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 10075

⑤④ Composition d'ensimage pour le traitement de fibres de verre contenant une émulsion d'un antioxydant, fibres de verre traitées et leur procédé d'obtention.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 25/02; C 08 J 5/10 // C 09 K 15/08, 15/18.

②② Date de dépôt..... 20 mai 1981..

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 3 avril 1980, n° 137.063.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 9-10-1981.

⑦① Déposant : PPG INDUSTRIES, INC., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Albert Edmund Tamosauskas.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

3° demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 23 décembre 1980 de la
demande de brevet initiale n° 80 27377 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

1.

La présente invention a trait à des voies pour améliorer les caractéristiques des polymères renforcés par des fibres dans des conditions de vieillissement, comprenant l'utilisation d'émulsions d'antioxydants huile dans eau qui sont
5 insolubles ou non miscibles à l'eau ou possèdent une solubilité limitée dans l'eau, lesdites émulsions possédant une petite dimension de particule et une bonne stabilité.

La présente invention concerne plus particulièrement des procédés et des compositions pour l'accroissement
10 des performances des polymères renforcés par des fibres de verre dans des conditions de vieillissement thermique. Les compositions comprennent l'utilisation d'émulsions d'antioxydants huile dans eau qui sont insolubles ou non miscibles à l'eau ou possèdent une solubilité limitée dans l'eau ainsi
15 qu'une faible volatilité, une bonne stabilité thermique et ne changent pas de teinte, en vue de l'utilisation pour le traitement des fibres de verre. L'émulsion huile dans eau fournit un procédé pour la réduction de la dégradation chimique des polymères renforcés par des fibres de verre renfermant des
20 compositions d'ensimage.

Pour stabiliser les polymères contre la dégradation due à l'oxygène et à l'ozone, divers antioxydants appartenant aux types des phénols empêchés et des diarylamines ont été incorporés dans des formulations de polymères. Un autre type
25 de dégradation à laquelle peuvent être soumis les polymères, est la dégradation due à divers agents chimiques autres que l'oxygène et l'ozone avec lesquels les polymères peuvent entrer en contact. Une telle dégradation chimique peut se produire lorsque les polymères sont renforcés avec une substance
30 ayant été traitée par divers agents chimiques pour assurer un traitement efficace des matières et une compatibilité des matières avec les polymères. Lors de la production de matières de renforcement contenant des agents chimiques de traitement tels que des compositions d'ensimage pour fibres de verre, il
35 faut veiller à éviter tout problème d'interaction entre la chimie vis-à-vis de la matière de renforcement et les polymères. Toute interaction possible entre les divers agents chimiques dans le système ou les produits de réaction ou de décomposition de ces agents chimiques et le polymère, peut dé-

2.

grader le polymère jusqu'à un certain degré. Cette dégradation est de nature à diminuer avec le temps les propriétés mécaniques du polymère renforcé et plus particulièrement dans des conditions de vieillissement thermique. Lorsque le polymère renforcé est exposé à des températures élevées pendant un certain temps, c'est-à-dire à un vieillissement thermique, la dégradation du polymère peut être accélérée par suite de l'autooxydation thermique et des vitesses de réaction accrues lors de l'interaction chimique. Cette dégradation réduit les propriétés utiles du polymère renforcé qui possède habituellement des propriétés accrues en raison de la présence du renforcement.

Les antioxydants incorporés aux compositions de polymère destinées à la préparation des polymères renforcés ont été également ajoutés sous forme de l'oxydant seul en tant que solide ou liquide. Des antioxydants ont également été ajoutés à des formulations de latex tels que des latex de caoutchouc sous la forme d'émulsions et de dispersions. Par exemple, l'antioxydant "Age Rite Resin D" de la firme R.T. Vanderbilt Company, Inc. qui est l'oxydant à base de 1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl quinoléine polymérisé peut être préparé sous forme d'une émulsion à 30 % par fusion de l'antioxydant "Age Rite Resin D" dans une huile de traitement légère et de l'acide oléique à 104°C, par éloignement du mélange de la source de chauffage et addition de xylène. On dilue ensuite l'émulsifiant nonylphénoxy poly (éthylèneoxy)éthanol disponible auprès de la firme GAF Corporation Chemical Products sous la dénomination commerciale "Igepal CO-630". Des pastilles d'hydroxyde de sodium dissoutes sont mélangées avec l'émulsifiant et le mélange est chauffé à environ 88°C. Le mélange d'émulsifiants est ensuite ajouté au mélange antioxydant sous agitation vigoureuse pour produire une émulsion comportant environ 32,1 % d'huile pour 31,8 % d'eau. D'autres émulsions et dispersions similaires sont indiquées dans la publication "Vanderbilt News" volume 34, numéro 2, 1972, pages 13-24.

Une émulsion est un système à deux phases consistant en deux liquides incomplètement miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes, alors qu'une suspension est un système à deux phases où la phase

3.

dispersée est un solide. Comme il a été indiqué ci-dessus, des émulsions et des dispersions d'antioxydants ont été utilisées toutes deux dans des formulations pour latex de caoutchouc. La stabilité des émulsions d'antioxydant dépend d'une manière générale des facteurs pour émulsions : 1) dimension de particule, 2) différence entre les densités de la matière dans la phase interne qui est le liquide réduit en gouttelettes et de la matière dans la phase externe qui est la matière environnante, 3) la viscosité de l'émulsion concentrée, 4) les charges sur les particules, 5) choix du type et de la quantité d'émulsifiant utilisés et 6) les conditions de stockage telles qu'agitation, température, dilution et évaporation.

Des applications supplémentaires des émulsions d'antioxydant peuvent être développées si les émulsions possèdent une faible dimension de particule moyenne d'environ 1,5 micron et une répartition des dimensions de particule suffisamment étroite. On peut trouver une telle application supplémentaire dans l'industrie des revêtements où les solutions de revêtement ou de traitement pour divers matériaux pourraient bénéficier d'une faible dimension de particule moyenne et d'une répartition des dimensions de particule relativement étroite en ce qui concerne l'émulsion d'antioxydant. Les antioxydants particulièrement intéressants dans une émulsion à faible dimension de particule moyenne et avec une répartition des dimensions de particule relativement étroite sont ceux de faible volatilité et/ou résistants à la chaleur et/ou ne changeant pas de teinte.

La présente invention a pour objet de fournir une émulsion huile dans eau d'un antioxydant et en particulier d'antioxydants de faible volatilité et/ou résistant à la chaleur et/ou ne changeant pas de teinte qui possède une dimension moyenne de particule de moins de 1,5 micron une répartition relativement étroite des dimensions de particule, une bonne stabilité et une bonne diluabilité jusqu'à une faible concentration.

Un autre objet de la présente invention est de fournir une composition de traitement pour fibres de verre qui puisse être utilisée pour le renforcement de diverses matières polymères et qui réduise la dégradation du polymère

4.

renforcé due à une interaction entre les agents chimiques dans la composition de traitement ou leurs produits de réaction ou de décomposition et la matière polymère.

La présente invention se propose aussi de fournir
5 un procédé pour diminuer la dégradation d'un polymère renforcé par des fibres de verre due à une interaction entre les matières présentes dans le brin de fibres de verre ensimé et/ou leurs produits de réaction ou de décomposition thermique dans des conditions de vieillissement thermique, avec
10 pour effet de diminuer la réduction des propriétés mécaniques du polymère renforcé due à cette dégradation.

Conformément à la présente invention, les objectifs ci-dessus et d'autres résultant des considérations ci-après, sont atteints par un procédé pour réduire la dégradation chimique des polymères due à une interaction chimique entre les
15 agents chimiques dans la composition d'ensimage du renforcement et/ou les produits de réaction chimique ou de décomposition thermique desdits agents et le polymère, qui consiste à ajouter un antioxydant à la composition de traitement pour le
20 renforcement ou à ajouter une quantité supplémentaire d'un ou de plusieurs antioxydants de faible volatilité et de bonne résistance thermique à la matière polymère.

La composition de traitement pour le renforcement telle que des compositions d'ensimage pour fibres de verre
25 comporte l'antioxydant sous forme d'une émulsion huile dans eau avec une faible dimension de particule moyenne et une répartition de dimensions de particule relativement étroite de manière que la composition de traitement enrobe de manière adéquate la surface du renforcement. La composition de traitement
30 peut contenir d'autres constituants couramment utilisés dans les compositions de traitement pour fibres de verre. Des exemples non exclusifs de tels constituants sont les agents de couplage, les filmogènes, les lubrifiants, les agents de surface et similaires.

35 L'émulsion de l'antioxydant huile dans eau permet d'obtenir des concentrations élevées, jusqu'à environ 60 % en poids de l'émulsion aqueuse, de l'antioxydant à base de phénol empêché ou de diarylamine non miscible ou insoluble dans l'eau, miscible ou de solubilité limitée dans l'eau, doué d'-

5.

une volatilité faible, d'une bonne résistance thermique et d'une bonne compatibilité avec les polymères. L'émulsion comporte également un solvant organique qui est volatil à des températures juste au-dessus de la température ambiante jusqu'à des températures au-dessus de celles utilisées pour le traitement et la manipulation du renforcement traité par l'émulsion. L'émulsion comporte également un ou plusieurs émulsifiants ou un mélange d'émulsifiants, la balance hydrophile/lipophile (HLB) du mélange se situant entre environ 12 et environ 27.

Le terme de faible volatilité se rapporte à l'antioxydant avec une perte en pourcent en poids mesurée par analyse gravimétrique thermique (TGA) inférieure à environ 20 % lorsque environ 6 mg d'antioxydant sont chauffés à 250°C et maintenus à cette température pendant 30 minutes. Ceci assure la présence d'une quantité suffisante d'antioxydants dans le polymère renforcé.

La bonne résistance ou stabilité thermique de l'antioxydant se rapporte à l'oxydant qui ne se décompose en aucune manière pour perdre son efficacité à des températures inférieures à environ 93°C.

La compatibilité entre l'antioxydant et le polymère à renforcer se réfère à l'antioxydant apte à former des liaisons secondaires telles que liaison hydrogène, liaison Van der Waals, interactions dipôles et liaison ionique avec les polymères. Si l'antioxydant est très compatible avec le polymère et possède un degré élevé de liaisons secondaires au moins, la volatilité de l'antioxydant peut atteindre la limite supérieure de perte de poids.

En général, le procédé de cette invention comprend ce qui suit. On prépare l'émulsion d'antioxydant huile dans eau. La solution de traitement aqueuse renfermant l'émulsion est préparée avec au moins un filmogène et un agent de couplage et éventuellement avec un lubrifiant et d'autres additifs usuels pour le traitement de fibres de verre. Le verre est mis sous forme de brins de fibres de verre et, au cours de cette transformation, la solution de traitement aqueuse est appliquée sur les fibres de verre. La solution de traitement, également connue sous le nom de composition d'ensimage

en contact avec le verre est séchée en vue de l'élimination de l'humidité et du solvant organique volatil. Les fibres de verre traitées et séchées sont utilisées sous n'importe quelle forme comme renforcement pour des matières polymères.

5 En plus de l'incorporation de l'antioxydant dans le polymère renforcé par utilisation de l'émulsion huile dans eau, l'antioxydant faiblement volatil et résistant à la chaleur peut être incorporé dans le polymère au cours de la polymérisation et/ou d'un mélange à sec pour l'obtention du polymère renforcé par des fibres. Cette addition s'effectue en excès par rapport à la quantité d'antioxydant habituelle ajoutée aux formulations de polymères. D'habitude, moins de une partie pour cent parties de polymère jusqu'à environ trois parties pour cent parties de polymère sont ajoutées aux formulations de polymère. Cette addition protège le polymère au cours du traitement et en cours d'emploi contre la dégradation due à l'oxygène, à l'ozone et à l'eau. La quantité supplémentaire en excès par rapport à celle ajoutée pour obtenir une telle protection protège le polymère renforcé par des fibres contre la dégradation chimique. La dégradation chimique est celle associée aux interactions des agents chimiques dans les solutions de traitement et/ou de leurs produits de réaction et/ou de dégradation thermique servant au traitement de la matière de renforcement.

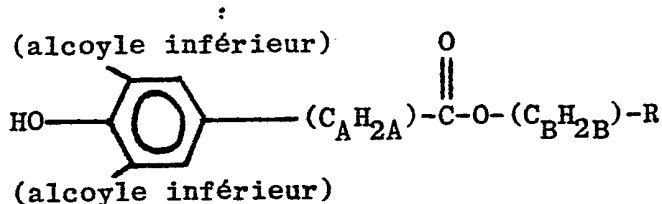
25 Bien que la théorie de la dégradation du polymère renforcé ne soit pas entièrement comprise, on pense qu'il existe une interaction chimique entre les composés chimiques de la composition d'ensimage sur les fibres de verre ou les produits de réaction et/ou les produits de décomposition thermique de ces agents et le polymère. Cette interaction conduit à une dégradation chimique du polymère qui se superpose à la dégradation due à l'oxygène, à l'ozone et/ou à l'eau. Cette dégradation chimique est particulièrement importante lorsque le polymère renforcé est soumis à des températures élevées et à un vieillissement thermique. On estime que la dégradation est plus qu'une autooxydation thermique puisque le moulage des polymères renforcés par des fibres a lieu dans des moules clos ce qui réduit la quantité d'oxygène présent, et que le renforcement tel que les fibres de verre contient

peu ou pas d'humidité étant donné que les fibres de verre ont été séchées en vue de la diminution de leur teneur en humidité avant l'opération de moulage. On pense en outre que certains types de composés présents dans la solution de traitement et sur les fibres de verre traitées et séchées peuvent être soumis à une dégradation thermique dans des conditions qui sont plus douces que celles provoquant la dégradation du polymère. On estime qu'un exemple de ces composés est constitué par les composés de type polyoxyalcoylène utilisés comme émulsifiants non ioniques dans les solutions de traitement.

Il a été découvert que l'addition ou l'incorporation d'antioxydants à base de phénols empêchés ou de diarylamines possédant une faible volatilité, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec les polymères dans le polymère ou dans une composition d'ensimage aqueuse pour le traitement des fibres de verre au cours de leur formation, réduit le degré de dégradation chimique du polymère renforcé par des fibres. La réduction de la dégradation chimique prolonge les propriétés mécaniques et la durée d'emploi des polymères renforcés par des fibres; il en est surtout ainsi dans les conditions de vieillissement thermique.

Les types d'antioxydants à base de phénols empêchés et/ou de diarylamines pouvant être utilisés comprennent, à titre d'exemples non exclusifs, des composés phénoliques empêchés de haut poids moléculaire, des composés bis-phénoliques empêchés de haut poids moléculaire, des amines phénoliques empêchées de haut poids moléculaire, des composés mono-phénoliques empêchés de poids moléculaire élevé; le tri-ester d'acide 3,5-di-tert. butyl-4-hydroxy hydrocinnamique avec la 1,3,5-tris(2-hydroxy éthyl)-bis triazine-2,4,6 (1H, 3 H, 5 H)-trione; des phénols et des bis-phénols alcoylés et des produits de condensation de phénol tels qu'un produit de condensation 3:1 de 3 méthyl, 6 tertio-butylphénol avec du crotonaldéhyde; des phénols empêchés tétrafonctionnels comme le tétrakis(méthylène 3-) 3',5'-di-t-butyl-4 hydroxy phényl (propionate) méthane; le (di-t-butyl hydroxy phényl propionate) d'octadécyle et d'autres comme les composés phénoliques de structure suivante :

8.



5 dans laquelle A possède une valeur de 0 à 6 inclus et B une valeur de 2 à 30 inclus et R est un élément consistant en hydrogène, hydroxy, tel que les composés suivants : bis-3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl-propionate de 1,2-propylèneglycol;

10 bis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'éthylèneglycol; bis-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de néopentyle; bis (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl acétate d'éthylène); n-octadécanoate -2,3-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)acétate de glycérine; hexa-3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de sorbitol;

15 7-(3-méthyl-5-t-butyl-4-hydroxyphényl)heptanoate de 2-hydroxyéthyle; N,N'-hexaméthylène bis-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamide et similaires; le polybutyl bisphénol; les esters d'arylphénols et de bis arylphénols éthoxylés tels que l'acétate du produit

20 de condensation de 5 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de benzylphénol; le laurate du produit de condensation de 24 moles d'oxyde d'éthylène et de 1 mole de bis benzylphénol; le stéarate du produit de condensation de 10 moles d'oxyde d'éthylène et de 1 mole d'alpha méthyl benzylphénol; les adipates neutres du produit de condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha, alpha' diméthyl benzylphénol;

25 le dipélargonate du produit de condensation de 17 moles d'oxyde d'éthylène et de 1 mole de bis méthyl benzylphénol; le malonate neutre du produit de condensation de 8 moles d'oxyde

30 d'éthylène avec 1 mole d'alpha phényl-benzyl-phénol; le palmitate du produit de condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha méthyl benzylphénol et similaires; les produits de condensation d'oxalyl dihydrazide et de composés de 3-tertio-butyl-4-hydroxyarylcabonyle tels que le

35 3,5-ditertio-butyl-4-hydroxy-benzaldéhyde. Sont particulièrement utiles les antioxydants comme le tetrakis (méthylène 3-3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxy phénol)propionate méthane, une diphénylamine substituée comme la 4,4'-2-(2-phényl)propyl diphénylamine, un produit de condensation 3:1 de 3-méthyl,6-

tertio butyl phénol avec du crotonaldéhyde, le 3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxy phényl) propionate d'octadécyle et similaires; le produit de condensation d'oxalyl dihydrazide et de composés 3,5-di-tertio-butyl-4-hydroxy aryl carbonyles;
5 les esters d'aryl phénols éthoxylés et de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris/3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl] benzène. Les antioxydants précités qui tirent leur avantage de la présente invention sont ceux qui sont non miscibles ou insolubles dans l'eau.

10 Lorsque l'un des stabilisants à base des antioxydants mentionnés plus haut possède un degré de compatibilité élevé avec des monomères polymérisés pour produire des polymères devant être renforcés par des matières fibreuses, l'antioxydant en tant que stabilisant peut être ajouté directe-
15 ment au polymère pour lutter contre la dégradation chimique due aux composés chimiques présents sur la matière de renforcement fibreuse ou à leurs produits de dégradation chimique et/ou thermique.

Comme substances polymères organiques synthétiques
20 devant être renforcées par des matières fibreuses, utiles dans la présente invention, on peut citer à titre d'exemples non exclusifs les polymères vinyliques tels que les poly-alpha-oléfines comme le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène, le polyisoprène et similaires, y compris des copolymères de poly-alpha-oléfines; des polyuréthanes tels que ceux
25 préparés à partir de polyols et de polyisocyanates organiques; des polyamides tels que le polyhexaméthylène adipamide; des polyesterers tels que les polytéréphtalates de méthylène et de butylène et les polytéréphtalates d'éthylène et de propylène;
30 des polycarbonates, des polyacétals, du polystyrène et des copolymères tels que ceux de polystyrène choc contenant des copolymères de butadiène et de styrène et ceux obtenus par copolymérisation d'acrylonitrile, de butadiène et/ou de styrène.

35 En général, de faibles quantités de stabilisants à base d'antioxydant sont ajoutées aux polymères au cours de la polymérisation, bien que des quantités plus importantes soient ajoutées aux polymères au cours des formulations, du mélange et de la fabrication finale de la matière polymère renforcée.

10.

D'une manière générale, les antioxydants sont utilisés à raison d'environ 0,005 % à environ 3 % en poids par rapport à la composition stabilisée. Dans le polypropylène, des quantités d'environ 0,01 % à environ 3 % en poids sont avantageuses, environ 0,01 à environ 1 % en poids étant la quantité préférée. En conséquence, la quantité de stabilisant à base d'antioxydant nécessaire pour venir à bout de la dégradation chimique de tous composés sur la matière de renforcement servant au renforcement du polymère ou des produits de réaction et/ou de décomposition des composés, doit être une quantité supplémentaire de l'ordre d'environ 0,25 à environ 1 partie pour 100 parties de polymère et le renforcement qui est ajouté au polymère peut comporter jusqu'à 3 % du même type d'antioxydant. Cette quantité supplémentaire d'antioxydant peut être ajoutée au polymère à renforcer à n'importe quel moment avant la production finale de la matière polymère renforcée. Il est très avantageux d'ajouter la quantité supplémentaire d'antioxydant au polymère polymérisé prêt au compoundage avec le renforcement, des fibres de verre étant utilisées de préférence pour la matière polymère renforcée. L'antioxydant peut être ajouté sous n'importe quelle forme telle que liquide, solide ou sous forme d'une émulsion ou d'une dispersion dans des solvants aqueux ou non aqueux.

Lorsque la quantité d'antioxydant supplémentaire est incorporée dans la solution de traitement aqueuse ou dans le composé d'ensimage se trouvant sur la matière de renforcement telle que des fibres de verre, l'antioxydant est ajouté à la solution de traitement pour fibres de verre sous forme d'une émulsion huile dans eau. L'émulsion aqueuse est nécessaire pour assurer un enrobage quasi-uniforme des fibres de verre au fur et à mesure de leur formation. Pour diminuer la dégradation des matières polymères renforcées par un renforcement fibreux comportant des agents chimiques susceptibles de provoquer une dégradation chimique dans le polymère au cours du vieillissement thermique, la quantité d'antioxydant présente dans l'émulsion devra se situer entre environ 5 et environ 60 % en poids de l'émulsion.

L'émulsion huile dans eau des antioxydants précités qui sont non miscibles ou insolubles dans l'eau comprend, ou-

tre l'antioxydant, un ou plusieurs solvants organiques et un ou plusieurs émulsionnants.

Le solvant organique varie en fonction des différents antioxydants utilisés de manière telle que si l'antioxy-
5 dant est en prédominance aliphatique, le solvant organique possède un indice kauri-butanol d'environ 10 à environ 50 et une gamme d'ébullition comprise entre la température ambiante et environ 250°C, le point d'ébullition se situant au-dessus de la température d'emploi pour l'émulsion qui est le traite-
10 ment des fibres de verre à l'aide de compositions d'ensimage aqueuses. Si l'antioxydant comporte plus de 60 % environ d'aromaticité, le solvant organique acceptable devra avoir un indice kauri-butanol d'environ 50 à environ 100 avec un intervalle d'ébullition compris entre la température ambiante et
15 environ 250°C et qui est au-dessus de la température d'utilisation pour l'émulsion. L'emploi de solvants organiques avec un point d'ébullition supérieur à 250°C n'est pas avantageux puisque le solvant doit être éliminé après le traitement de renforcement. Lorsque le solvant organique possède un point
20 d'ébullition au-dessous d'environ 100°C à environ 150°C, l'utilisation d'un équipement d'aspiration pour régler l'échappement des vapeurs est nécessaire.

L'indice kauri-butanol est une mesure du pouvoir solvant des diluants pétroliers où la valeur est le nombre de
25 millilitres de solvant nécessaires pour provoquer un trouble lorsqu'il est ajouté à 20 g d'une solution de gomme kauri dans de l'alcool butylique. La solution est préparée dans la proportion de 100 g de gomme kauri et de 500 g d'alcool butylique. Les solvants à faible teneur en aromatiques sont des
30 précipitants puissants pour la résine et donnent par conséquent des valeurs ou indices faibles. A l'inverse, les solvants ayant une aromaticité élevée donnent des valeurs élevées. Les indices kauri-butanol sont de préférence déterminés par rapport à l'une de deux normes, où l'une des normes est
35 une qualité de toluène avec une valeur de 105 utilisée lorsque le solvant organique possède un indice kauri-butanol supérieur à 60 et l'autre norme est un mélange de 75 % de heptane-N et de 25 % de toluène lorsque le solvant organique possède un indice kauri-butanol de 40. Ceci est précisé dans

la norme ASTM D. 1133-54T.

Les solvants organiques parmi lesquels sont sélectionnés les solvants d'indice kauri-butanol faible et élevé sont des solvants tels que les hydrocarbures aliphatiques, 5 les hydrocarbures aromatiques, les esters, les éthers, les alcools, les cétones, les distillats de pétrole, les distillats de goudron de houille et leurs mélanges. A titre d'exemples de solvants organiques avec des indices kauri-butanol faibles, utiles lorsque l'antioxydant comporte une quantité 10 substantielle de constituants aliphatiques, on peut citer les solvants hydrocarbonés isoparaffiniques. Des exemples appropriés sont ceux de la série des solvants hydrocarbonés isoparaffiniques du commerce vendus par la firme EXXON Company USA sous la marque "ISOPAR" ou par la firme Philips Petroleum 15 sous la marque "SOLTROL" qui possèdent des intervalles d'ébullition dans les gammes ci-dessus. Des exemples de solvants organiques avec une valeur kauri-butanol élevée sont le solvant vendu sous la marque "HI-SOL-10" ou "HI-SOL-15" par la firme Ashland Chemical Company, Ohio. Le solvant "HI-SOL-10" 20 possède un point d'ébullition de 150°C, un point d'éclair de 40,6°C et une vitesse d'évaporation de 25 avec de l'éther pris comme base 1. On peut également utiliser le solvant organique vendu par la firme EXXON Company USA, Division de EXXON Corp. Co., sous la marque "SOLVESSO 150" ou "SOLVESSO 25 100". D'autres exemples de solvants organiques pouvant être utilisés pour la formation de l'émulsion d'antioxydant huile dans eau de la présente invention sont entre autres les xylène, méthyléthylcétone, cyclohexanone, cyclopentanone, méthylisobutylcétone, toluène, éthylcellosolve, toluène, acétate de 30 butyl carbitol, acétate de butyl cellosolve, trichloréthylène, chlorure de méthylène, acétate d'amyle, acétate d'éthyle et similaires.

Le rapport de l'antioxydant au solvant organique varie en fonction des antioxydants et du solvant particuliers 35 utilisés mais il se situe généralement dans la gamme d'au moins 60 environ à environ 40 d'antioxydant par rapport au solvant, de préférence à environ 40:60 et mieux dans la gamme d'environ 50 à environ 60. On a besoin de moins de solvant avec un solvant organique ayant un indice kauri-butanol plus

élevé lorsque l'antioxydant possède une aromaticité substantielle et lorsque l'indice de kauri-butanol approche de 50 quand l'antioxydant possède un caractère aliphatique sensible. La quantité de solvant organique utilisée pour l'émulsion 5 de l'antioxydant varie généralement entre environ 1 et environ 50 % en poids de l'émulsion. On peut toujours ajouter plus de solvant mais il n'y a aucun avantage à opérer ainsi puisque le solvant est habituellement éliminé à un stade ultérieur.

10 Le ou les émulsionnants de la présente invention sont sélectionnés parmi les émulsionnants non ioniques ou un mélange d'un ou de plusieurs émulsionnants non ioniques avec un émulsionnant anionique. Lorsqu'on utilise plus d'un émulsionnant, les émulsionnants constituent un mélange en émulsion 15 d'au moins deux émulsionnants. Les émulsionnants sont choisis de manière à fournir une balance lipophile-hydrophile (valeur HLB) pour l'émulsionnant ou le mélange d'émulsionnants d'environ 12 à environ 27. Des exemples non exclusifs de types chimiques d'émulsionnants destinés au mélange d'émulsionnants 20 sont des émulsionnants non ioniques tels que les alcools éthoxylés, les alcoylphénols éthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters gras et huiles éthoxylés, les esters d'acides gras, les esters de glycérol, les esters de glycol, les mono-glycérides et dérivés, les dérivés du sorbitan, 25 les esters de sucrose et dérivés, les éthers d'alcoylèneglycol, l'alcoyl polyéther alcool, l'alcoylaryl polyéther alcool et les produits de condensation de polyoxyde d'alcoyle. Des exemples non exclusifs d'émulsionnants anioniques sont les alcoylsulfonates, les esters phosphoriques, les acides polyaminocarboxyliques et les agents séquestrants associés, les 30 dérivés de sulfosuccinate, les sulfates d'alcool, les sulfates d'alcool éthoxylés, les sulfates et sulfonates d'alcoylphénols éthoxylés, les huiles, les esters gras et similaires. La quantité d'émulsionnant ou de mélange d'émulsionnants ajoutée à l'émulsion se situe entre environ 3 et environ 15 % 35 en poids par rapport au poids de l'émulsion.

En plus de l'antioxydant, du solvant organique et d'un ou de plusieurs émulsionnants, l'émulsion contient la quantité d'eau nécessaire pour faire de l'émulsion une émulsion.

sion huile dans eau, comprise généralement entre environ 28 et environ 70 % en poids. Si l'émulsion doit être transportée à très grande distance, il est plus pratique d'ajouter juste la quantité d'eau nécessaire pour faire de l'émulsion
5 une émulsion huile dans eau qui est effectivement une émulsion concentrée pouvant être diluée ultérieurement sur le lieu d'utilisation.

Pour la préparation de l'émulsion de la présente invention, un ou plusieurs des antioxydants susmentionnés
10 sont dissous dans un ou plusieurs des solvants organiques volatils adaptés aux antioxydants particuliers mis en jeu. Le ou les antioxydants peuvent également être fondus et être ajoutés ensuite au solvant organique volatil. Le mélange du ou de plusieurs antioxydants avec un ou plusieurs solvants organiques peut être soumis à des températures modérément élevées
15 pour faciliter la solubilisation des antioxydants. Le mélange de l'antioxydant dissous dans le solvant organique comporte un ou plusieurs émulsionnants et ce mélange est émulsionné par des techniques, des conditions et des appareils usuels. Ces
20 techniques courantes comprennent la méthode directe ou indirecte de préparation d'une émulsion dans laquelle de l'eau est ajoutée jusqu'à ce que l'huile se transforme en une émulsion huile dans eau. La quantité d'eau ajoutée à la solution organique de l'antioxydant et du mélange d'émulsionnants est celle
25 donnant une émulsion qui contient environ 28 à environ 70 % en poids d'eau. L'action d'homogénéisation peut s'effectuer dans divers équipements qui peuvent soumettre le mélange organique aqueux à des forces de cisaillement élevées. Un exemple d'un tel équipement est le moulin colloïdal Eppenbach avec un écartement réglé à 20. Un homogénéiseur Manton-Gaulin
30 peut également être utilisé à une pression de 2058.10^4 à 4116.10^4 Pa. L'émulsionnant ou le mélange d'émulsionnants peut être ajouté au mélange d'un ou de plusieurs antioxydants et d'un ou de plusieurs solvants organiques par addition séparée de l'émulsionnant au mélange ou par addition d'une
35 quelconque combinaison d'émulsionnants. Après l'addition des émulsionnants, le mélange résultant est dilué lentement avec de l'eau selon la technique d'émulsion inverse où l'eau peut se trouver à la température ambiante ou à une température

quelque peu élevée. L'eau est ajoutée lentement jusqu'à inversion de l'émulsion en une émulsion huile dans eau, après quoi l'émulsion est refroidie jusqu'à l'ambiante. Pendant ou après l'opération de refroidissement, on ajoute de l'eau supplémentaire pour amener l'émulsion à la concentration désirée. La quantité d'eau ajoutée à l'émulsion représente au moins 28 % en poids environ de la composition d'émulsion.

Une utilisation pour l'émulsion d'antioxydant qui est particulièrement avantageuse est celle dans une solution de traitement pour fibres de verre. L'émulsion possède une fine dimension de gouttelette ou de particule suffisante pour permettre un enrobage presque uniforme de la solution de traitement sur la surface des fibres de verre. On peut transformer l'émulsion d'antioxydant huile dans eau en une solution de traitement aqueuse ou, comme on le dénomme dans la spécialité, en une composition d'ensimage pour fibres de verre en combinant l'émulsion avec des ingrédients pour composition d'ensimage tels que filmogènes, agents de couplage, lubrifiants et éventuellement des constituants additionnels tels que des assouplissants, des agents mouillants, des agents anti-mousse et des agents de surface additionnels. Cette formation peut consister en une addition lente de l'émulsion à un mélange aqueux contenant un ou plusieurs agents de couplage ainsi que des lubrifiants, des assouplissants et des filmogènes et l'eau restante pour produire la composition d'ensimage aqueuse. Il est également possible d'ajouter un ou plusieurs agents de couplage, des lubrifiants, des assouplissants, des filmogènes ou d'autres agents d'ensimage à un mélange contenant l'émulsion seule ou l'émulsion et un ou plusieurs des ingrédients pour composition d'ensimage susmentionnés. Une fois que l'émulsion de la présente invention est préparée, la composition d'ensimage aqueuse peut être obtenue selon toute méthode connue. Par exemple, les quantités d'agents de couplage, de lubrifiants, de filmogènes et des autres ingrédients d'ensimage peuvent généralement être introduites dans les limites suivantes :

En pourcent en poids de l'ensimage aqueux :

agent de couplage	environ 0,5	à environ 10
lubrifiant	environ 0,001	à environ 1
filmogène	environ 0,5	à environ 15

La composition d'ensimage aqueuse est appliquée sur les fibres de verre individuelles au cours de leur formation par toute méthode usuelle d'application des compositions d'ensimage sur des fibres de verre. Les fibres de verre sont amincies à partir de courants de verre fondus qui peuvent être une composition de verre E ou de verre 621 ou l'un quelconque de ces dérivés faiblement polluants. De tels procédés sont décrits dans le brevet U.S. 4.027.071 (Motsinger).

Les fibres de verre ensimées sont séchées en vue de l'élimination de l'humidité et du solvant organique volatil. Le séchage peut s'effectuer à l'air ou dans une étuve chauffée. Les fibres de verre ensimées séchées peuvent être utilisées sous n'importe quelle forme telle que fibres, brins, brins coupés secs ou humides, mats et similaires pour le renforcement de polymères tels que des polyamides comme le Nylon 6; des polyesteres comme le polytéraphthalate de butylène, des polyoléfinés comme le polyéthylène, le polypropylène, leurs copolymères et similaires.

Dans le mode de réalisation préféré de la présente invention, l'antioxydant utilisé pour maîtriser la dégradation chimique d'une matière polymère renforcée due à une interaction chimique entre les composés chimiques présents sur le renforcement fibreux ou les produits de réaction ou de dégradation thermique et le polymère, est ajouté à la solution de traitement aqueuse pour la matière fibreuse qui est de préférence constituée par des fibres de verre. Il est préférable d'incorporer l'antioxydant dans la solution de traitement aqueuse par une combinaison de l'émulsion d'antioxydant huile dans eau avec d'autres constituants pour préparer la solution de traitement aqueuse.

Dans l'émulsion huile dans eau préférée, les antioxydants utilisés possèdent une volatilité relativement faible, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec les polymères. L'émulsion préférée utilise environ 5 à 60 et mieux encore environ 5 à environ 25 % en poids de 3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl, propionate) d'octadécyle disponible auprès de la firme Ciba Geigy Corporation sous la dénomination "IRGANOX 1076". Cet antioxydant qui est une poudre blanche cristalline à écoulement libre avec un domaine de fu-

sion entre 50 et 55°C et une masse moléculaire d'environ 531 est de préférence dissous avec du xylène dans un rapport d'environ 1:1. A ce mélange, on ajoute environ 3 à environ 15, de préférence 3 à environ 12 % en poids d'un mélange d'émulsionnants. Il est préférable que le mélange d'émulsionnants soit une combinaison de trois émulsionnants qui, lorsqu'ils sont utilisés dans certains rapports pondéraux entre eux, fournissent pour le mélange d'émulsionnants une HLB totale d'environ 12 à environ 27. Il est préférable qu'un émulsionnant possède une valeur HLB élevée de l'ordre d'environ 12 à environ 27. Un autre émulsionnant possède une valeur HLB plus faible de l'ordre d'environ 6 à environ 12 et le troisième une valeur HLB dans la gamme médiane d'environ 9 à environ 18. Il est particulièrement utile d'utiliser les émulsionnants dans des proportions égales, bien que n'importe quelle proportion des divers émulsionnants puisse être utilisée pour fournir la gamme d'HLB désirée.

Il est préférable que le premier émulsionnant soit un triméthyl nonyl polyéthylèneglycol éther tel que celui disponible auprès de la firme Union Carbide Corporation sous la dénomination "TERGITOL TMN-6" avec une HLB de 11,7. Cet éther est utilisé à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids par rapport à l'émulsion. Les émulsionnants à base d'éther combinés à un autre émulsionnant qui est le nonyl phénoxy polyéthylèneoxy éthanol disponible auprès de la firme GAF Corporation Chemical Products sous la dénomination "IGEPAL CO-630" avec une HLB de 13, sont utilisés à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids de l'émulsion aqueuse. Ces deux agents émulsionnants sont combinés et agités jusqu'à la limpidité. Puis on utilise à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids par rapport à la composition d'émulsion aqueuse, un autre agent émulsionnant qui est un produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol, disponibles auprès de la firme BASF Wyandotte Industrial Chemical Corporation sous la désignation "Pluronic-P-65" possédant une HLB de 17.

Le mélange d'émulsionnants est de préférence ajouté de la manière suivante : un mélange de l'agent émulsionnant à

base d'éther et d'un agent émulsionnant à base d'éthanol est combiné avec le mélange de l'antioxydant et du solvant organique. L'émulsionnant à base du copolymère séquencé d'oxyde de polyoxyalcoylène est réparti en deux parties de préférence 5 dans un rapport de 50/50, la première fraction étant ajoutée au mélange des émulsionnants, de l'antioxydant et du solvant et la deuxième fraction étant introduite dans l'eau, de préférence dans un mélange d'environ 50/50, puis cette partie de l'émulsionnant à base du copolymère séquencé d'oxyde dans 10 l'eau est combinée avec le mélange d'émulsionnant, d'antioxydant et de solvant. Le mélange final est ensuite agité avec addition d'une quantité d'eau chaude entre environ 25 et environ 30°C à raison d'environ 15 à environ 30 % en poids par rapport à l'émulsion aqueuse. Une quantité d'eau froide est 15 ensuite ajoutée pour fournir une quantité d'antioxydant actif comprise entre environ 5 et environ 25 % en poids pour produire l'émulsion aqueuse.

Selon une variante, le tetrakis (méthylène-3-3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl) propionate méthane en tant qu'an- 20 tioxydant, disponible auprès de la firme Ciba Geigy Corporation sous la désignation d'antioxydant "IRGANOX 1010", est dissous à raison d'environ 5 à environ 20 % en poids de l'émulsion dans la méthyléthylcétone comme solvant organique. La quantité de méthyléthylcétone utilisée se situe dans un rap- 25 port d'environ 1:1 avec l'antioxydant. Le mélange d'émulsionnants est combiné avec ce mélange par l'une quelconque des méthodes d'addition précitées. Le mélange d'émulsionnants comprend l'émulsionnant à base de (4) monolaurate de sorbitan et de polyoxyéthylène (Tween 21 disponible auprès de la firme 30 ICI Americas, Inc.) où la quantité de monolaurate est comprise entre environ 1 et environ 5 % en poids. Un autre émulsionnant utilisé est un produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par condensation d'oxyde de propylène et de propylèneglycol disponibles auprès 35 de la firme BASF Wyandotte sous la désignation "Pluronic F-85" avec une HLB de 24, et est utilisé à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids. Un autre émulsionnant utilisé est l'huile végétale polyéthoxylée disponible auprès de la firme GAF Corporation sous la désignation "EMULPHOR EL-719" avec u-

ne HLB de 13,6, et utilisé à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids. Outre l'antioxydant, la méthyléthylcétone et les émulsionnants, une quantité de lubrifiant à base de polyalcoylène glycol disponible sous la dénomination "Pluracol V-10" chez la firme BASF Wyandotte Corporation est ajoutée à l'émulsion à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids. Ce lubrifiant est ajouté pour conférer à l'émulsion une stabilité supplémentaire. Ce lubrifiant peut également être ajouté à la composition d'ensimage plutôt qu'à l'émulsion. Le polyalcoylène glycol "Pluracol V-10" est un liquide visqueux, de poids moléculaire élevé, avec une densité de 1,089 à 25/25°C selon la méthode BWC et un point d'éclair de 393°C selon la norme ASTM D92-52. Au mélange d'antioxydant, de méthyléthylcétone, de monolaurate, de produit de condensation de glycol et d'oxyde et des émulsionnants à base d'huile végétale ainsi que du lubrifiant à base de polyol, on ajoute l'eau nécessaire pour produire une émulsion huile dans eau comme pour l'antioxydant préféré mentionné plus haut.

Un autre mode de réalisation consiste à utiliser un antioxydant à base de diphénylamine substituée, la 4,4'-[2-(2-phényl)propyl]₂diphénylamine disponible auprès de la firme Uniroyal Chemical Corporation sous la désignation "NAUGARD 445", en une quantité de préférence comprise entre environ 5 et environ 25 % en poids en solution dans l'acétone et utilisée dans un rapport d'environ 1:1 avec l'antioxydant. A ce mélange d'antioxydant et de solvant, on ajoute le mélange d'émulsionnants par l'une quelconque des méthodes exposées à propos de l'émulsion d'antioxydant préférée. Les émulsionnants comprennent le produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophobes obtenu par condensation d'oxyde de propylène et de propylène glycol disponible auprès de la firme BASF Wyandotte Corporation sous la dénomination commerciale "Pluronic F-87" avec une HLB de 24 et utilisé à raison d'environ 0,5 à environ 5 % en poids, avec un autre produit de condensation à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et de glycol disponible sous la désignation commerciale "Pluronic P-65" qui possède une HLB de 17 et est disponible sous forme de pâte. Un autre émulsionnant utilisé est l'huile végétale polyéthoxylée disponible auprès de la firme GAF sous

la dénomination commerciale "EMULPHOR EL-719" avec une HLB de 13,6. Ce mélange est additionné de la quantité d'eau requise par l'un quelconque des procédés mentionnés ci-dessus.

Dans un autre mode de réalisation alternatif, on
5 utilise un antioxydant qui est un produit de condensation 3:1 de 3 méthyl-6-tertio butyl phénol avec du crotonaldéhyde, disponible auprès de la firme ICI US, Inc. sous la dénomination commerciale "TOPANOL CA" à raison d'environ 5 à environ 25 % en poids de l'émulsion. Cet antioxydant qui est une
10 fine poudre cristalline blanche avec un point de fusion de 182,5°C à 188°C est dissous dans la cyclopentanone qui est utilisée dans un rapport d'environ 1:1 avec l'antioxydant. A ce mélange on ajoute un mélange d'émulsionnants par l'une des méthodes utilisées dans le mode de réalisation préféré,
15 le mélange d'émulsionnants comprenant un émulsionnant à base d'octyl phénoxy polyéthoxyéthanol disponible auprès de la firme Rohm & Haas Company sous la dénomination commerciale "TRITON X-100" qui est utilisé à raison d'environ 1 à environ 5 % en poids par rapport à l'émulsion. On utilise un au-
20 tre émulsionnant à base d'octyl phénoxy polyéthoxyéthanol qui est disponible auprès de cette dernière firme sous la dénomination commerciale "TRITON X-45" et est utilisé dans les mêmes proportions que le "TRITON X100". Le X-100 possède une HLB de 13,5 et le X-45 une HLB de 10,4. Outre l'antioxydant,
25 le solvant et le mélange d'émulsionnants, une quantité de résine époxydique telle que la résine époxy Epon 828 de la firme Shell Chemical Company peut être ajoutée à l'émulsion jusqu'à concurrence d'environ 40 % en poids de l'émulsion. On émulsionne ensuite ce mélange par la méthode indirecte en a-
30 joutant de l'eau pour inverser l'huile en une émulsion huile dans eau. La quantité d'eau ajoutée et la méthode par laquelle elle est introduite sont identiques à celles mentionnées dans le mode de réalisation préféré. Cette émulsion de l'antioxydant avec le solvant, les émulsionnants et les résines
35 époxydiques permet une émulsification simultanée de l'antioxydant et de la résine époxydique.

N'importe laquelle de ces émulsions huile dans eau précitées et de préférence l'émulsion comportant du 3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl) propionate d'octadécyle comme

antioxydant, peut être formulée en une composition d'ensimage pour le traitement des fibres de verre. Cette formulation s'effectue de préférence par addition à une composition aqueuse renfermant un agent de couplage qui est de préférence un mélange d'agents de couplage tels qu'un agent de couplage à base d'organo diamino silane et d'un agent à base d'un organo silane contenant un époxy, les deux étant présents à raison d'environ 0,5 à environ 10 % en poids par rapport à la composition d'ensimage aqueuse. A ce mélange, il est également ajouté des filmogènes tels qu'une résine contenant un époxy à raison d'environ 0,5 à environ 12 % en poids par rapport à la composition d'ensimage aqueuse. Dans une variante, d'autres ingrédients d'ensimage peuvent être ajoutés tels que des lubrifiants comme le Pluracol V-10, des agents mouillants, des agents de surface supplémentaires et des agents cationiques. La quantité d'eau dans la composition d'ensimage aqueuse se situe généralement entre environ 70 et environ 99 % en poids de la composition d'ensimage.

La composition d'ensimage aqueuse s'applique sur les fibres de verre individuelles au cours de leur formation selon la méthode décrite dans le brevet U.S. 4.027.071, et les fibres de verre ensimées sont ensuite séchées en vue de l'élimination de l'humidité et du solvant organique. L'émulsion d'antioxydant huile dans eau utilisée avec la composition d'ensimage précitée comportant un mélange de silanes et d'un filmogène, réduit la dégradation chimique des polymères qui sont renforcés par ces fibres de verre, notamment après exposition à des températures élevées. Ceci est particulièrement avantageux lorsque ces fibres de verre ensimées sont utilisées pour le renforcement de polyesters tels que le polyté-
réphtalate de butylène.

On a décrit ci-après divers exemples non limitatifs précisant en détail les émulsions aqueuses de la présente invention.

35

Exemple 1.

Une émulsion a été préparée de la manière suivante : tout d'abord, 180 g (8,7 % en poids de l'émulsion) d'un produit de condensation 3:1 de 3 méthyl-6-tertio butylphénol avec du crotonaldéhyde comme antioxydant, disponible auprès de

la firme ICI U.S. Inc. sous le nom de Topanol CA, ont été dissous dans une solution de résine époxydique à 49°C. La solution contenait 540 g (26,2 % en poids) de résine époxydique disponible auprès de la firme Ciba Products Corporation sous la dénomination commerciale "Araldite 540 X90", 100 g (4,9 % en poids) de méthyléthylcétone et 140 g (6,8 % en poids) de trichloréthylène.

Deux émulsionnants- produits de condensation d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophobes obtenues par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol- ont ensuite été mélangés à l'émulsion d'antioxydant. L'un des émulsionnants était du Pluronic L-35 avec une HLB de 18,5 utilisé en une quantité de 66 g (3,2 % en poids) et l'autre émulsionnant était du Pluronic F-127 avec une HLB de 22 et utilisé à raison de 33 g (1,6 % en poids). Ces deux émulsionnants peuvent être obtenus auprès de la firme BASF Wyandotte Industrial Chemical Group. Le mélange d'émulsionnants avait une HLB combinée de 19,6. Les deux émulsionnants ont été incorporés dans le mélange antioxydant jusqu'à fusion totale de l'émulsionnant F-127.

Le mélange a été refroidi avant d'être homogénéisé dans un homogénéiseur Eppenbach avec addition lente de 1000 g d'eau à la température ambiante. Cette émulsion a pu être utilisée dans une composition d'ensimage pour fibres de verre.

25

Exemple 2.

En utilisant le même mode opératoire, on a préparé une autre émulsion de formule suivante :

	<u>% en poids</u>	<u>grammes</u>
A. Résine époxydique (Araldite 540 X90)	25,4	540
30 Antioxydant (Naugard 445)	8,5	180
Trichloréthylène	6,6	140
Méthylisobutylcétone	4,7	100
B. On a mélangé avec A l'émulsionnant (produit de condensation) Pluronic		
35 L-35	5,2	110
F-127	2,4	52
Eau	47,1	1000

Exemple 3.

En opérant comme dans l'exemple 1, on a préparé une

émulsion de formule suivante :

	% en poids	g.
A. Résine époxydique (Araldite 540 X90)	29,6	685
Antioxydant (Naugard 445)	7,8	180
5 Méthyléthylcétone	4,3	100
Acétate de butylcellosolve	4,3	100
1,1,1-trichloréthane	6,0	140
B. Emulsionnant non ionique (Pluronic L-35)	3,0	70
Emulsionnant non ionique (Pluronic F-108)	1,6	36
10 Eau	43,3	1000

Ce mélange à trois solvants et le mélange de deux émulsionnants ont conduit à une émulsion douée d'une bonne stabilité.

Exemple 4.

15 En opérant comme dans l'exemple 1, on a préparé une émulsion de formule suivante :

	% en poids	g.
A. Résine époxydique (Araldite 540X90)	25,4	540
Antioxydant (Naugard 445)	8,5	180
20 Acétate de méthyl carbitol	9,4	200
Méthyléthylcétone	4,7	100
B. Emulsionnant non ionique (Pluronic L-35)	3,3	70
Emulsionnant non ionique (Pluronic F-127)	1,6	35
Eau froide	47,1	1000

25 L'inversion s'est produite après addition de 700 g d'eau et le complément d'eau a été ajouté pour produire une émulsion stable.

Exemple 5.

720 g de l'émulsion aqueuse à 25,8 % en poids d'antioxydant à base de tetrakis[méthylène 3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate]méthane, Irganox 1010, ont été dissous dans un mélange de 720 g (25,8 % en poids) de cyclohexane. Cette dissolution s'est effectuée à une température de l'ordre de 26 à 33°C. Ce mélange a été additionné de 45 g (1,6 % en poids) de l'émulsionnant non ionique Tergitol TMN-6, de 45 g (1,6 % en poids) de l'émulsionnant non ionique Igepal CO-630 et de 65 g (2,3 % en poids) de l'émulsionnant non ionique Triton N-401. Le mélange d'émulsionnants possédait une HLB globale de 19,7. On a ajouté 1200 g d'eau (42,9 % en

poids) sous fort cisaillement pour l'obtention d'une émulsion huile dans eau. On a obtenu une émulsion stable avec une distribution fine à moyenne de dimension de particule, avec à peine quelques particules grossières.

5

Exemple 6.

L'émulsion de l'exemple 5 a été utilisée pour la préparation d'une composition d'ensimage destinée au traitement des fibres de verre. La composition d'ensimage contenait :

	<u>% en poids</u>	<u>g.</u>
10 Résine époxydique (Genepoxy 370 H55 à 55 % de solides)	8,3	2730
Emulsion (à 30,6 % de solides)	6,7	2210
Filmogène (résine de polyuréthane Wyandotte X-1042 à 50 %, disponible auprès de la 15 firme BASF Wyandotte)	24,2	7980
Diaminoorganosilane	9,1	3000
Eau	18,2	6000
Silane contenant un époxy	0,5	150
Eau	32,8	10800
20 Acide acétique	0,18	60
	0,01	5

La composition d'ensimage a été préparée par hydrolyse des silanes avec les quantités d'eau indiquées, et combinée. L'émulsion d'antioxydant a été combinée avec le mélange de silane et on a ajouté à ce mélange la résine de polyuréthane. La résine époxydique disponible auprès de la firme General Mills Company a été ajoutée au mélange. Cette composition d'ensimage est désignée ci-après par ensimage 1.

L'ensimage a été utilisé pour le traitement de fibres de verre K-37 1/0 selon un procédé humide pour produire des fibres de verre coupées de 3,17 mm.

Exemple 7.

Une quantité de 313 g (7,9 % en poids de l'émulsion) d'antioxydant Naugard 445 a été dissoute dans de l'acétone. La quantité d'acétone était de 500 g (12,7 % en poids) ce qui donnait un rapport antioxydant/solvant égal à 0,6/1. Ce mélange a été ajouté à 1250 g (31,6 % en poids) de résine époxydique chaude (résine Epon 828). Ce mélange a été additionné de 48 g (1,2 % en poids) de l'émulsionnant non ionique Pluronic

25.

F-87, de 82 g (2,1 % en poids) de l'émulsifiant non ionique Pluronic P-65, et de 32 g (0,8 % en poids) de l'émulsifiant non ionique Emulphor EL-719. Ce dernier émulsifiant est une huile végétale polycyéthylénée disponible auprès de la firme 5 GAF Corporation. Cela a donné une HLB totale de 18,4 pour l'émulsion.

On a chauffé le mélange pour éliminer l'acétone, mais l'acétone pourrait être évaporée avant l'addition du mélange d'émulsifiants.

10 Après élimination d'environ 90 à 95 % de l'acétone, on a procédé à l'émulsification avec un équipement Eppenbach. L'eau a été ajoutée progressivement jusqu'à introduction de la totalité de l'eau. Le mélange en émulsion a été refroidi jusqu'à la température ambiante.

15 Exemples 8, 9 et 10.

L'émulsion de l'exemple 7 a été utilisée pour la préparation des trois compositions d'ensimage pour fibres de verre. Ces compositions sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous.

20

TABLEAU I

Formulation de l'ensimage		1:Ensimage	2:Ensimage	3:Ensimage	4:Ensimage
		g/ % en poids	g/ % en poids	g/ % en poids	g/ % en poids
25	Emulsion concentrée	:	:	:	:
	50% résine époxydique/anti-oxydant Naugard 445	:	:	:	:
		305/ 8,1	310/ 8,5	305/ 8,3	
30	Filmogène : résine urée-mé-lamine (résine Resimene de Monsanto Chem. Co)	36/ 1,0	---	---	---
	Latex d'uréthane Witcoband W-210 (de Witco Chemical Corp.)	200/ 5,3	---	---	---
	Latex d'uréthane Nopcothane UOI (de Diamond Shamrock Chemical Co.)	---	100/ 2,7	---	---
35	Latex d'uréthane Wyandotte X-1042H (de BASF Wyandotte Corp.)	---	---	100/ 2,7	
	Eau	957/25,5	1000/27,3	1000/27,3	
	Eau	2176/58	2176/59,4	2176/59,5	
	Aminosilane (A-1100 de Union Carbide Corp.)	60/ 1,6	60/ 1,6	60/ 1,6	
	Urée	18/ 0,5	18/ 0,5	18/ 0,5	
	Solides totaux	7,1 %	7,0 %	6,84 %	

Aucun problème n'a été rencontré avec l'emploi des émulsions dans les ensimages 2, 3 ou 4. Ces compositions d'ensimage ont été utilisées pour le traitement de fibres de verre confectionnées à partir d'un appareil à fusion pour 5 verre servant à réaliser des fibres de verre coupées humides.

Exemple 11.

Une émulsion huile dans eau d'antioxydant Irganox 1010 a été préparée par dissolution de 160 g (7,4 % en poids) de l'antioxydant dans 160 g (7,4 % en poids) de méthyléthyl-10 cétone à une température allant jusqu'à 54°C. A ce mélange il a été incorporé 50 g de monolaurate de sorbitan POE (4) (Tween 21 émulsionnant de la firme ICI Americas Inc.), 50 g d'Emulphor EL-719, 50 g d'émulsionnant Pluronic P-65 et 50 g d'émulsionnant Pluronic F-87. Le mélange d'émulsionnants pos-15 sédait une HLB combinée de 17.

640 g (29,3 % en poids) de résine époxydique Epon 828 avaient également été incorporés au mélange . Le mélange total a été émulsionné au mélangeur Eppenbach avec addition de 1000 g (46,5 % en poids) d'eau.

20 La stabilité de l'émulsion s'est révélée bonne après stockage pendant 4 heures et 5 jours. Bien qu'après 5 jours de conservation il se soit formé une pellicule en surface, celle-ci pouvait être due à une évaporation de solvant puisque le récipient se trouvait en communication avec l'at-25 mosphère.

Exemple 12.

Une émulsion huile dans eau d'antioxydant Irganox 1076 a été préparée par dissolution de 160 g (7,4 % en poids) de 3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octa-30 décyle dans 160 g (7,4 % en poids) de toluène à une température de 26 à 33°C. Au mélange on a ajouté 50 g de monolaurate de sorbitan POE (4) (Tween 21), 50 g d'Emulphor EL-719, 50 g d'émulsionnant Pluronic P-65 et 50 g d'émulsionnant Pluronic F-87. Le mélange d'émulsionnants possédait une HLB combinée 35 de 17. Une résine époxydique, la résine Epon 828 a été incorporée sous agitation dans le mélange et le mélange résultant a été émulsionné à une température de 43°C avec addition de 1000 g d'eau.

L'aptitude à la conservation et à la dilution de

l'émulsion était bonne.

Exemple 13.

Une émulsion huile dans eau de tetrakis (méthylène 3-3'5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate méthane a été
5 préparée avec la formulation suivante et comme suit. Une
quantité de 480 g de l'antioxydant a été dissoute à 49°C/de^{da ns 480 g}
méthyléthylcétone. Dans ce mélange on a incorporé 150 g de
monolaurate de sorbitan POE (4) (Tween 21), 150 g d'Emulphor
EL-719, 150 g d'émulsionnant Pluronic P-65 et 50 g de Plura-
10 col V-10, un lubrifiant. Le mélange d'émulsionnants possédait
une HLB combinée de 17 et le lubrifiant a été ajouté pour a-
méliorer la stabilité de l'émulsion. Après mélange de ces
produits, 1960 g de résine époxydique Epon 828 ont été incor-
porés sous agitation dans le mélange. A une température de
15 41°C, le mélange résultant a été émulsionné avec addition de
6000 g d'eau.

La dispersabilité et la stabilité de l'émulsion é-
taient bonnes. La stabilité était bonne après deux jours de
stockage.

20

Exemple 14.

Une émulsion huile dans eau de 3-(3',5'-di-*tert*-bu-
tyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle a été préparée
selon le procédé de l'exemple 13. L'émulsion possédait un
taux de solides plus élevé, 34 %. La seule différence par
25 rapport audit mode de préparation était la dissolution de l'-
antioxydant dans le toluène à la température ambiante. La for-
mulation était :

	<u>g./% en poids</u>
3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphényl) 30 propionate d'octadécyle	480/14,4
Toluène	480/14,4
Monolaurate de sorbitan POE (4)	105/ 3,1
Huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL-719)	105/ 3,1
35 Produits de condensation d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène avec du propy- lèneglycol	
Pluronic P-65	100/ 2,9
Pluronic F-87	100/ 2,9
Polyalcoylène polyol (Pluracol V-10)	50/11,5
Eau	1920/57,5

28.

Le mélange en émulsion possédait une HLB totale de 16,8. L'émulsion avait de bonnes stabilité et diluabilité. L'émulsion était bonne après 4 heures et deux jours de conservation.

5

Exemple 15.

On a préparé une émulsion huile dans eau d'un anti-oxydant à base du produit de condensation 3:1 de 3 méthyl 6-tertio butylphénol avec du crotonaldéhyde. On a dissous 160 g (6,9 % en poids) de l'antioxydant dans 160 g (6,8 % en poids) de cyclopentanone. Dans ce mélange, on a incorporé 100 g de monolaurate de sorbitan POE (4) (Tween 21) et 100 g d'huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL-719). Le mélange d'émulsionnants possédait une HLB totale de 13,4.

Ce mélange a été additionné de 655 g (27,9 % en poids) de résine époxydique Epon 828. Le mélange résultant a été émulsionné avec addition de 1175 g (50 % en poids) d'eau. L'émulsion possédait une bonne dispersabilité et une bonne aptitude au stockage pendant 4 heures et une journée.

Exemple 16.

On a préparé une émulsion huile dans eau de 3-(3', 5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle. Une quantité de 288 g (17,7 % en poids) de l'antioxydant a été dissoute dans 288 g (17,7 % en poids) de xylène à environ 43°C. A ce mélange il a été ajouté un mélange d'émulsionnants composé de 18 g (1,1 % en poids) d'éthers de triméthyl nonyl polyéthylèneglycol (émulsionnant Tergitol TMN-6 de la firme Union Carbide Corp.) et de 18 g (1,1 % en poids) de nonyl phénoxy polyéthylèneoxyéthanol (Igepal CO630 de la firme GAF Corp.). On a combiné aussi 18 g (1,1 % en poids) d'un produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (émulsionnant Pluronic P-65 de BASF Wyandotte), avec 200 g d'eau chaude à 27°C et on a ajouté au mélange anti-oxydant. Le mélange d'émulsionnants possédait une HLB totale de 13,7.

Le mélange résultant a été émulsionné avec addition de 800 g (49,1 % en poids) d'eau. L'émulsion possédait de bonnes dispersabilité et aptitude au stockage.

Exemple 17.

L'antioxydant tetrakis(méthylène -3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate méthane a été émulsionné comme suit. Une quantité de 720 g (22,7 % en poids) a été dissoute dans un mélange de solvants composé de 720 g (22,7 % en 5 poids) de solvant de pétrole Hi-Sol-10 disponible auprès de Ashland Chemical Co. et de 80 g (2,5 % en poids) de méthyléthylcétone. La température était de 66°C pour la dissolution dans le Hi-Sol-10, et elle a été abaissée à 32°C avant l'addition de la méthyléthylcétone.

10 Ce mélange a été additionné de 45 g (1,4 % en poids) de triméthylnonyl éthers de polyéthylèneglycol (Tergitol TMN-6), de 45 g (1,4 % en poids) de nonylphénoxy-polyéthylèneoxy-éthanol (Igepal CO-630) et de 65 g (2 % en poids) de nonylphénoxy-polyéthoxyéthanol (Triton N-401 702) disponible auprès 15 de la firme Rohm et Haas Co. Le mélange d'émulsifiants possédait une HLB combinée de 15,3.

Le mélange résultant a été émulsionné avec addition de 1500 g (47,2 % en poids) d'eau.

Exemple 18.

20 L'antioxydant qui est un produit de condensation 3:1 de 3-méthyl,6-tertiobutylphénol avec du crotonaldéhyde a été émulsionné par combinaison de 315 g (ou 16,8 % en poids) de l'antioxydant avec 500 g (ou 26,6 % en poids) de cyclohexanone à une température d'environ 40°C. A ce mélange on a 25 ajouté un mélange d'émulsifiants comprenant 32 g (1,7 % en poids) d'huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL 719), 82 g (4,4 % en poids) d'un produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile formée par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic P-65), et 48 g 30 (2,6 % en poids) d'un autre produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile obtenue par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic F-87). Le mélange en émulsion possédait une HLB totale de 18,4. Le mélange a été refroidi à 27°C et émulsionné par addition de 35 900 g (ou 47,9 % en poids) d'eau.

Exemple 19.

Une autre formulation du produit de condensation 3:1 de 3-méthyl,6-tertiobutylphénol avec du crotonaldéhyde en tant qu'antioxydant, a été préparée comme dans le cas de

l'exemple 18 :

	Antioxydant	315 g.	20	% en poids	
	Cyclohexanone en tant que solvant	350 g.	22,2	%	" "
	Huile végétale polyéthoxylée	22 g.	1,4	%	" "
5	Produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile obtenue par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic P-65)	54 g.	3,4	%	" "
10	Autre produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile obtenue par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic F-77)	16 g.	1	%	" "
	Emulsion de Pluronic F-77 dans l'eau	15 g.	1	% dans	
		dans 500 g.	31,8	% en poids	
	Eau pour terminer l'émulsion	300 g.	19,1	%	" "
15	L'émulsionnant qui est un produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile obtenue par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol et disponible sous la marque Pluronic F-77, a été incorporé au mélange antioxydant par addition d'une première fraction de				
20	l'émulsionnant directement dans le mélange antioxydant contenant l'antioxydant, le solvant et d'autres émulsionnants, qui est de préférence une répartition à cinquante-cinquante, puis par addition de la deuxième fraction de l'émulsionnant à l'eau et addition de l'émulsionnant dilué dans le mélange anti-				
25	oxydant.				

L'émulsion a une faible viscosité et une teinte blanc bleuté.

Exemple 20.

Une émulsion de 3-(3'5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle a été préparée par dissolution de 160 g (20,8 % en poids) de l'antioxydant dans 160 g (20,8 % en poids) d'un solvant pétrolier (Hi-Sol-10) à la température ambiante mais avec application de chaleur pour faciliter la mise en solution. Ce mélange a été additionné d'un mélange d'émulsionnants composé de 25 g (3,2 % en poids) de l'émulsionnant Tween 21 à base de monolaurate de sorbitan POE (4), de 12,5 g (1,6 % en poids) du produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile obtenue par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic P-65),

31.

et d'une quantité de 12,5 g (1,6 % en poids) d'un autre produit de condensation d'oxyde d'éthylène avec une base hydrophile produite par condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic F-87) dilué avec 100 g (ou 13 % en 5 poids) d'eau. Ce mélange a été émulsionné avec addition de 300 g. (ou 39 % en poids) d'eau. L'émulsion avait une viscosité faible et une teinte blanc bleuté.

Exemple 21.

On a transformé l'émulsion de l'exemple 13 en une 10 composition d'ensimage pour le traitement de fibres de verre en prenant 4080 g d'un concentré de l'émulsion à 32 % et en combinant avec 1060 g d'un filmogène à base de latex de polyuréthanne disponible sous la désignation commerciale Wyandotte X-1042H auprès de la firme BASF Wyandotte Corp., et avec 15 4000 g d'eau chaude à 43°C. A ce premier mélange on a également ajouté 5000 g d'eau et 189 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane. La quantité d'émulsion d'antioxydant dans la composition d'ensimage était d'environ 9,1 % en poids par rapport à la concentration de 32 % de l'émulsion d'antioxydant. La 20 quantité de filmogène était de 3,7 % en poids par rapport au filmogène de polyuréthanne concentré à 50 %, et la quantité de silane dans la composition d'ensimage était de 1,3 % en poids.

La composition d'ensimage avait un pourcentage total /
25 de 32,3% .

La composition d'ensimage a servi au traitement de fibres de verre qui avaient été formées par rétrécissement à partir de courants de verre fondu provenant de petits orifices dans une filière préparée par un procédé usuel. On trou- 30 vera un exemple de ce procédé connu dans le brevet US 4.027.071. Les fibres de verre ensimées ont été séchées et découpées en des longueurs de 3,17 et 4,8 mm.

Exemple 22.

L'émulsion d'antioxydant de l'exemple 14 a servi à 35 la préparation d'une composition d'ensimage pour le traitement des fibres de verre. La composition d'ensimage était formulée comme suit :

A)

Emulsion d'antioxydant
à 34,3 % de concentré 3794 g. 25,6 poids humide %

Filmogène à base de latex de
polyuréthane (Wyandotte

5 X-1042 H) (50 % de solides) 1059 g. 7,1 " " "
Eau chaude aux environs de 49°C 4800 g. 32,3 " " "

B)

Eau 5000 g. 33,7 " " "

Gamma-aminopropyltriéthoxy-
silane 189 g. 1,3 " " "

10 Ajustement du pH par de l'acide
acétique dans le domaine d'en-
viron 6,5 à environ 7.

La composition d'ensimage était à 13 % de solides.

Cette composition d'ensimage désignée ci-après par "ensimage
n° 5" a servi au traitement de fibres de verre formées par

15 réduction de courants de verre fondu à partir de petits ori-
fices dans une filière. Un exemple d'un procédé connu pour la
production de fibres de verre se trouve dans le brevet U.S.

4.027.071. Les brins de fibres de verre ensimées recueillis
ont été séchés et découpés en des longueurs de 3,2 et 4,8 mm.

20 Les brins coupés ont été testés quant à la perte à l'inflam-
mation qui était de 1,29 %.

Exemple 23.

Une émulsion huile dans eau de formule suivante a
été préparée comme selon l'exemple 5 :

	<u>g.</u>	<u>poids %</u>
25 Antioxydant à base de 3-(3',5'-di-tert- butyl-4'-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle	720	25,8
Acétate d'amyle	720	25,8
30 Triméthyl nonyl éther de polyéthylène glycol (Tergitol TMN-6)	45	1,6
Nonylphénoxy polyéthoxyéthanol (Triton N-401)	65	2,3
Nonylphénoxy poly(éthylèneoxy) éthanol (Igepal CO-630)	45	1,6
35 Eau froide	1200	42,9

Cette émulsion a été transformée en une composition
d'ensimage selon le procédé de l'exemple 6. La composition
d'ensimage était formulée comme suit :

33.

	<u>g</u>	<u>% en poids</u>
Résine époxydique (Genepoxy 370 H-55 de la firme General Mills Co., 55 % de solides)	2730	9,0
5 Emulsion d'antioxydant 27,6 % de solides	2210	7,3
Résine de polyuréthane (Wyandotte X-1042)	7980	26,4
Eau gamma aminopropyltriéthoxysilane	6000	18,2
Eau	10800	35,8
10 acide acétique	5	0,02
silane contenant un époxy	150	0,5

Cette composition d'ensimage a servi au traitement de fibres de verre selon un procédé identique à celui de l'exemple 21. Les fibres de verre ensimées ont été séchées et
15 découpées en des longueurs de 3,2 et 4,8 mm.

Les fibres de verre ensimées, séchées et traitées par les compositions d'ensimage n° 1, 2, 3, 4 et 5 ont été utilisées pour le renforcement de polytéréphtalate de butylène. On a préparé le polymère renforcé en utilisant 30 parties
20 des diverses fibres de verre ensimées sous forme coupée et 70 parties de polymère. Ce mélange a été moulé par injection en un jet d'environ 30 g dans une machine à injection Newbury.

Les matières polymères renforcées ont été contrôlées au cours d'un test de vieillissement accéléré connu sous
25 le nom de vieillissement thermique. On effectue cet essai en plaçant des éprouvettes de traction de l'échantillon dans une étuve avec circulation d'air à haute vitesse à une température de $185 \pm 1^\circ\text{C}$ pour les essais du tableau II. Les échantillons sont retirés à divers intervalles de temps et contrôlés
30 quant à la résistance à la traction mesurée en livres par pouce carré (converties ci-après en Pa) sur une machine Instron.

Des matières polymères renforcées par des fibres de verre ensimées séchées traitées par les compositions d'ensimage 1, 2, 3, 4 et 5 ont été contrôlées de cette manière.
35 Ces matières polymères renforcées ont été comparées aux matières renforcées comportant des fibres de verre du commerce. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Essais de vieillissement thermique

Echantillon avec l'ensimage spécifique

Temps de vieillis- sement thermique	Commercial : n° 1 : résistance : à la : traction : (Pa)	Commercial : n° 2 : résistance : à la : traction : (Pa)	Ensimage 1 : résistance : à la : traction : (Pa)	Ensimage 2 : résistance : à la : traction : (Pa)	Ensimage 3 : résistance : à la : traction : (Pa)	Ensimage 4 : résistance : à la : traction : (Pa)	Ensimage 5 : résistance : à la : traction : (Pa)
Initial	: 145133 10 ³	: 131320 10 ³	: 134652 10 ³	: 146706 10 ³	: 152292 10 ³	: 155428 10 ³	: 131418 10 ³
Une semaine	: 160720 10 ³	: 146314 10 ³	: 142100 10 ³	: 169834 10 ³	: 161896 10 ³	: 168364 10 ³	: 150234 10 ³
Deux "	: 172970 10 ³	: 147784 10 ³	: 147000 10 ³	: 175714 10 ³	: 161014 10 ³	: 176890 10 ³	: 150626 10 ³
Trois "	: 164346 10 ³	: 147588 10 ³	: 142002 10 ³	: 163464 10 ³	: 167776 10 ³	: 171598 10 ³	: 144354 10 ³
Quatre "	: 151312 10 ³	: 133672 10 ³	: 141708 10 ³	: 155820 10 ³	: 157192 10 ³	: 170520 10 ³	: 141904 10 ³
Cinq "	: 135240 10 ³	: 120148 10 ³	: 139454 10 ³	: 141806 10 ³	: 155134 10 ⁶	: 165424 10 ³	: 126224 10 ³
Six "	: 123382 10 ³	: 119952 10 ³	: 132986 10 ³	: 139650 10 ³	: 141708 10 ³	: 153370 10 ³	: 131810 10 ³
Sept "	: 94570 10 ³	: 110740 10 ³	: 119462 10 ³	: 97118 10 ³	: 99470 10 ³	: 111132 10 ³	: 120736 10 ³
Huit "	: 109270 10 ³	: 98588 10 ³	: 116032 10 ³	: 107408 10 ³	: 115640 10 ³	: 127596 10 ³	: 113582 10 ³
Neuf "	: 92022 10 ³	: 100744 10 ³	: 113288 10 ³	: 88004 10 ³	: 104370 10 ³	: 133868 10 ³	: 107310 10 ³
Dix "	: 88396 10 ³	--	--	: 85652 10 ³	: 98686 10 ³	: 78694 10 ³	--

On voit au tableau que le polytéréphtalate de butylène renforcé par des fibres de verre traitées par une composition d'ensimage renfermant l'émulsion d'antioxydant selon la présente invention est d'une qualité qui surpasse le produit commercial. Ces meilleures caractéristiques se traduisent par des valeurs de résistance à la traction plus élevées à l'origine et après les deux premières semaines, par des valeurs identiques après plusieurs semaines et/ou des valeurs identiques au départ et plus élevées après plusieurs semaines.

Exemple 24.

En plus de l'évaluation des propriétés mécaniques après des essais de vieillissement accéléré concernant le polytéréphtalate de butylène renforcé par des fibres de verre où les fibres de verre ont été traitées par une composition d'ensimage contenant l'émulsion d'antioxydant, on a effectué des études de vieillissement accéléré sur des mélanges à sec. Au cours des études de mélange à sec, l'antioxydant a été ajouté au polytéréphtalate de butylène et ce polymère a été mélangé avec 30 parties de fibres de verre coupées disponibles auprès de la firme PPG Industries, Inc. L'antioxydant ajouté au polymère représente une quantité supplémentaire à celle déjà présente dans le polymère commercial. Le mélange d'antioxydant et de polytéréphtalate de butylène renforcé par des fibres de verre a été moulé par injection dans le même appareil Newbury que celui des exemples précédents.

Les éprouvettes de traction préparées par moulage par injection ont été soumises à un vieillissement accéléré comme dans les exemples précédents, en général à une température de $200^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour les essais 1 et 2 et de $190^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour les essais 3 à 6 du tableau III. Ledit tableau III donne les résultats de résistance à la traction en Pa pour les échantillons après différents temps dans des conditions de vieillissement accéléré. Les échantillons 4, 5 et 6 ont été comparés aux échantillons 2 et 3 comportant du polytéréphtalate de butylène renforcé par des fibres de verre où les fibres de verre utilisées sont des fibres du commerce provenant de PPG Industries, Inc. L'échantillon n° 1 a été préparé de la même manière que les autres échantillons avec la différence qu'aucune fibre de verre n'a été incorporée dans le polymère.

TABLEAU III

Résistance à la traction après vieillissement thermique
pour des études de mélange à sec.
Résistance à la traction en Pa
après un temps de vieillissement thermique spécifié

Echantillon	: Initial	: Première	: Deuxième	: Troisième	: Quatrième	: Cinquième
	: semaine	: semaine	: semaine	: semaine	: semaine	: semaine
1) Polytéraphthalate de butylène moulé (PBT). Sans verre	: 53998 10 ³	: 9506 10 ³	:	:	:	:
2) PBT et 30 parties de fibres de verre coupées du commerce provenant de la firme PPG Industries, Inc	: 146804 10 ³	: 71246 10 ³	:	:	:	:
3) Echantillon 2 70 PBT et fibres de verre (30)	: 139552 10 ³	: 98392 10 ³	: 54292 10 ³	:	:	:
4) Echantillon n° 2 plus 0,25 partie de tetrakis(méthylène-3-3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate méthane (Irganox 1010),	: 137788 10 ³	: 131418 10 ³	: 87122 10 ³	: 59192 10 ³	:	:
5) Echantillon n° 2 plus 0,75 partie d'Irganox 1098 pour 99,25 parties de PBT et de fibres de verre ensimées (1098 est le N,N'-hexométhylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide)	: 140238 10 ³	: 135436 10 ³	: 111524 10 ³	: 90454 10 ³	: 70560 10 ³	: 68600 10 ³

Résistance à la traction après vieillissement thermique
pour des études de mélange à sec.

Résistance à la traction en Pa

après un temps de vieillissement thermique spécifié.

Echantillon	: Initial	: Première : : semaine	: Deuxième : : semaine	: Troisième : : semaine	: Quatrième : : semaine	: Cinquième : : semaine
6) Echantillon n° 2 plus 0,75 partie de 4,4'-(2-(2-phé- nyl)propyl)disphénylamine (Naugard 445) pour 99,25 parties de PBT et de fibres de verre coupées ensimées	: : : : : : :	: : : : : : :	: : : : : : :	: : : : : : :	: : : : : : :	: : : : : : :
	: 148470 10 ³	: 147784 10 ³	: 107114 10 ³	: 102116 10 ³	: 91630 10 ³	: 83986 10 ³
	: 37					

Le tableau III indique une résistance à la traction améliorée après des durées plus longues dans des conditions de vieillissement thermique, obtenue par addition d'antioxydant supplémentaire possédant une volatilité faible, une
5 bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec les polymères.

On a décrit ci-dessus des émulsions d'antioxydant huile dans eau, des compositions de traitement aqueuses pour traiter un renforcement fibreux contenant les émulsions d'an-
10 tioxydant, ainsi qu'un procédé pour la diminution de la dégradation chimique de polymères renforcés par des matières fibreuses. Les émulsions aqueuses comprennent l'antioxydant, les solvants organiques et un ou plusieurs émulsionnants possédant une HLB de l'ordre d'environ 12 à environ 27. Les so-
15 lutions aqueuses de traitement des matières fibreuses à utiliser comme renforcement dans des polymères, en particulier des fibres de verre, comprennent l'émulsion d'antioxydant conjointement à un filmogène et à un agent de couplage, bien que d'autres ingrédients d'ensimage connus puissent également
20 être utilisés. Le procédé de diminution du degré de la dégradation chimique des polymères renforcés due à une interaction entre la chimie et/ou les produits de réaction et/ou de décomposition thermique du renforcement et le polymère, comprend l'addition d'une quantité d'antioxydant supérieure à
25 trois parties pour cent parties de résine au polymère, ou l'addition à la solution de traitement aqueuse pour matières fibreuses d'une quantité d'antioxydant en émulsion huile dans eau de l'ordre d'environ 5 à environ 60 % en poids de l'émulsion.

REVENDICATIONS.

1. Composition d'ensimage aqueuse pour le traitement des fibres de verre afin de conférer une protection supplémentaire contre la dégradation d'un polymère renforcé
5 par des fibres de verre traitées, caractérisée en ce qu'elle comprend :

a) environ 0,5 à environ 15 % en poids d'une émulsion huile dans eau d'un antioxydant ayant une faible volatilité, d'un solvant organique ayant un point d'ébullition supérieur à la température de traitement des fibres de verre
10 mais suffisamment bas pour permettre au solvant de se vaporiser à la température de séchage des fibres de verre et possédant un indice kauri-butanol de l'ordre de 10 à environ 50 lorsque l'antioxydant est sensiblement aliphatique et d'environ
15 ron 50 à environ 100 lorsque l'antioxydant est sensiblement aromatique, et d'un mélange émulsionnant d'au moins deux émulsionnants choisis dans le groupe des anioniques, cationiques et non ioniques avec une HLB d'environ 12 à environ 27,

b) un filmogène à raison d'environ 0,5 à environ
20 15 % en poids,

c) un agent de couplage à raison d'environ 0,5 à environ 10 % en poids.

2. Composition d'ensimage selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un lubrifiant en une
25 quantité d'environ 0,001 à environ 1 % en poids.

3. Composition d'ensimage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le filmogène est une résine contenant un époxy et que l'agent de couplage est un aminosilane.

4. Fibres de verre traitées par la composition d'ensimage de la revendication 1.
30

5. Fibres de verre traitées par la composition d'ensimage de la revendication 3.

6. Procédé de formation de fibres de verre selon l'une des revendications 4 ou 5 en vue de réduire la dégradation chimique des polymères renforcés par des fibres de verre,
35 tion chimique des polymères renforcés par des fibres de verre, quand la dégradation résulte de l'interaction chimique des agents chimiques présents sur les fibres de verre et le polymère à des températures élevées ou d'une interaction chimique des produits de réaction et/ou des produits de décomposition

40.

desdits agents et des polymères, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste :

a) à étirer des filaments de verre à grande vitesse à partir de cônes de verre fondus;

5 b) à appliquer sur les filaments au cours de leur formation une composition d'ensimage aqueuse pour fibres de verre comportant environ 0,5 à environ 15 % en poids d'une émulsion huile dans eau d'un antioxydant ayant une faible volatilité, de solvant organique ayant un point d'ébullition
10 supérieur à la température de traitement des fibres de verre mais suffisamment bas pour permettre au solvant de se vaporiser à la température de séchage des fibres de verre et possédant un indice kauri-butanol de l'ordre de 10 à environ 50 lorsque l'antioxydant est sensiblement aliphatique et d'environ
15 50 à environ 100 lorsque l'antioxydant est sensiblement aromatique, d'un mélange émulsionnant d'au moins deux émulsionnants choisis dans le groupe des anioniques, cationiques et non ioniques avec une HLB d'environ 12 à environ 27,

c) un filmogène à raison d'environ 0,5 à environ
20 15 % en poids,

d) un agent de couplage à raison d'environ 0,5 à environ 10 % en poids.