



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0708280-0 A2**

(22) Data de Depósito: 26/02/2007
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 25/26 2006.01
C03C 25/32 2006.01
C03C 25/36 2006.01
C08L 63/00 2006.01

(54) Título: **COLAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO DE ALTO DESEMPENHO E MATERIAIS DE COMPÓSITO QUE AS INCORPORAM**

(30) Prioridade Unionista: 27/02/2006 US 11/362,987

(73) Titular(es): OCV Intellectual Capital, LLC

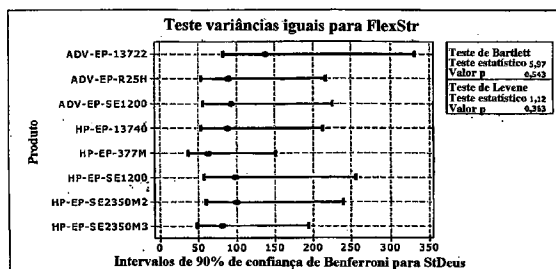
(72) Inventor(es): David R. Hartman, Jeffrey L. Antle, Luc Peters

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007005062 de 26/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/100816 de 07/09/2006

(57) Resumo: COLAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO DE ALTO DESEMPENHO E MATERIAIS DE COMPÓSITO QUE AS INCORPORAM. Composição de colagem contendo um formador de filme de epóxi, um formador de filme de uretano, um revestimento de silano que inclui um agente de ligação de aminosilano e um agente de ligação de epáxi silano, um lubrificante catiônico, um lubrificante não-iônico, um agente anti-estático, e no mínimo um ácido é fornecido. A emulsão de resina epóxi inclui uma resina epóxi líquida de baixo peso molecular e um ou mais surfactantes. A resina epóxi preferivelmente apresenta um peso equivalente de epóxi de 185 - 192. A composição de colagem pode opcionalmente conter um metacrilóxi silano. A composição de colagem pode ser utilizada para colar fibras de vidro utilizadas em aplicações de enrolamento de filamentos para formar artigos de compósitos reforçados com propriedades mecânicas e de tensão úmida melhoradas, resistência à quebra melhorada, e características melhoradas de processamento.





PI0708280-0

“COLAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO DE ALTO DESEMPENHO E MATERIAIS DE COMPÓSITO QUE AS INCORPORAM”

CAMPO TÉCNICO E INDUSTRIAL

APLICABILIDADE DA INVENÇÃO

5 A presente invenção está relacionada geralmente a composições de colagem para fibras de vidro, e mais particularmente, a composições que contêm uma emulsão de epóxi e uretano para colagem. As fibras coladas são especialmente úteis em fibras que serão submetidas à subsequente etapa de processamento, tais como tecelagem ou entrelaçamento. As fibras coladas são especialmente adequadas para uso em materiais de compósitos de peso reduzido. Artigos de compósitos incluindo lâminas e naceles de turbinas de enrolamento, interior de aeronaves e partes externas, veículos e blindagem de infraestrutura, cabo de transmissão, partes de automóveis, tanques de alta pressão, tais como tanques CNG/LNG, estruturas de plataforma de petróleo com tubos de alta pressão, artigos de cerâmica para dispositivos eletrônicos, e substratos resistentes ao calor, e substratos de filtração formados de fibras coladas com a composição de colagem são também fornecidos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Fibras de vidro são úteis em uma variedade de tecnologias. Por exemplo, fibras de vidro são comumente utilizadas como reforço em matrizes de polímero para formar plásticos reforçados com fibras de vidro ou compósitos porque oferecem estabilidade dimensional a medida que não encolhem ou esticam em resposta a mudanças nas condições atmosféricas. Além disso, fibras de vidro apresentam alta resistência à tração, ao calor, à umidade, e baixa condutividade térmica.

25 Geralmente, fibras de vidro são formadas tornando mais delgadas correntes de material de vidro derretido através de uma bucha ou orifício. O vidro fundido pode se tornar mais delgado através de uma bobinadora que coleta os filamentos unidos em um recipiente ou através de rolos que puxam as fibras antes que sejam coletadas e cortadas. Uma composição de colagem líquida é geralmente aplicada às fibras depois de terem sido retiradas da bucha. Uma vez que as fibras são tratadas com a composição de colagem, podem ser secas em um recipiente ou cortadas na forma de fitas. Com a secagem, as fibras evaporam o meio líquido e depositam a cola como um resíduo revestindo levemente a superfície da fibra de vidro.

35 Composições de colagem convencionais geralmente contêm um ou mais componentes resinosos ou poliméricos formadores de filme, agentes de ligação de resina-vidro, e um ou mais lubrificantes dissolvidos ou dispersos em um meio líquido. O componente formador de filme da composição de colagem é desejavelmente selecionado para ser compatível com a resina matriz ou resinas onde as fibras de vidro são impregnadas. Resinas epóxi e poliuretanos foram utilizados como componentes formadores de filme em composições de

colagem. Resinas epóxi são geralmente utilizadas onde as fibras são utilizadas para artigos de reforço. Formadores de filme de epóxi são utilizados nas composições de colagem de uma ampla variedade de sistemas de reforço para numerosos sistemas de resina impregnando contínuas lâminas de fibras de fibras de vidro multifilamentosas com uma composição de resina curável.

Recentemente, Owens Corning (de Toledo, Ohio, USA) desenvolveu vidros com alto desempenho (HP) que podem ser transformados em fibras de vidro, sem muito custo, utilizando fundição direta, de baixo custo, em fornos com colunas refratárias devido a relativamente baixa temperatura de formação das fibras. Essas fibras HP (de alto desempenho) são descritas no Pedido de Patente U.S. No. 11/267.702, com o título "Composition for High Performance Glass", depositado em 5 de novembro de 2005, cujo conteúdo completo está expressamente incorporado na presente invenção como referência. Uma vez obtida na forma de fibras, a composição vítrea apresenta as características de resistência das fibras S-glass de alto custo. A composição da presente invenção apresenta 60,5-70,5 % em peso de SiO_2 , 10,0-24,5% em peso de Al_2O_3 , 6,0 a 20,0 % em peso de RO, onde RO é igual à soma de MgO, CaO, SrO e BaO, e 0,0 3,0% em peso de óxidos de metais alcalinos. Em uma modalidade de preferência, a composição vítrea é substancialmente 61-68% em peso de SiO_2 , 15-19% em peso de Al_2O_3 , 15-20% em peso de RO, 0 a 3% em peso de ZrO_2 , e 0 a 3% em peso de óxidos de metais alcalinos.

Desta forma, devido ao papel duplo das composições de colagem na melhora da processabilidade das fibras enquanto melhora as propriedades físicas do composto resultante e a grande variedade de materiais poliméricos que podem ser reforçados com fibras de vidro, existe uma necessidade contínua na área de composições de colagem especificamente elaboradas para oferecer propriedades físicas e características de processamento melhoradas para reforçar os artigos dos compósitos.

RESUMO DA INVENÇÃO

É um objeto da presente invenção fornecer uma composição de colagem para fibras de vidro que inclui uma emulsão de resina epóxi, um uretano, um revestimento de silano que inclui no mínimo um agente de ligação de aminosilano, e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano, um lubrificante não iônico, um lubrificante catiônico, um agente antiestático, um ácido orgânico, e um composto contendo boro. A emulsão de resina epóxi contém uma resina epóxi e no mínimo um surfactante. É de preferência que a resina epóxi apresente um peso equivalente de epóxi de 180-210, e com maior preferência de 180-195. Embora a composição de colagem possa ser aplicada a qualquer fibra de vidro, o desempenho da colagem é otimizado quando fibras de vidro contendo pouco ou quase nenhum boro são utilizadas.

Exemplos de ácidos orgânicos adequados que podem ser utilizados na composição

de colagem incluem ácido acético, fórmico, succínico, e/ou cítrico. O ácido acético é o ácido orgânico de maior preferência para ser utilizado na composição de colagem. O ácido bórico é o composto de maior preferência que contém boro. A composição de colagem reduz os obstáculos e o nível de partículas finas que ocorre nas fibras de vidro. Além disso, a redução nos obstáculos diminui a quantidade de cola que é depositada nos pontos de contato das fibras de vidro durante o processamento. A composição de colagem é vantajosamente empregada para revestir fibras utilizadas em aplicações de enrolamento de filamentos.

É outro objeto da presente invenção fornecer um artigo de compósito que é formado de uma pluralidade de fibras de vidro coladas com uma composição de colagem que inclui uma emulsão de resina epóxi, um uretano, um revestimento de silano que inclui no mínimo um agente de ligação de aminosilano, e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano, um lubrificante não iônico, um lubrificante catiônico, um agente anti-estático, um ácido orgânico, e um composto contendo boro. O produto do compósito reforçado produzido de fibras coladas com uma composição de colagem demonstra propriedades físicas melhoradas, tais como propriedades mecânicas úmidas melhoradas, resistência melhorada, e características de processamento superiores, tais como impregnação mais rápida de uma fita de vidro através de uma resina epóxi, um nível baixo de filamentos quebrados, e propriedades mecânicas melhoradas do compósito.

É uma vantagem da composição de colagem que as emulsões de resina epóxi de baixo peso molecular presentes na composição de colagem estejam na forma líquida que reduza ou elimine a necessidade de um solvente orgânico. A redução dos solventes orgânicos na colagem, por sua vez, reduz a quantidade de compostos orgânicos voláteis (VOC's) que são emitidos, desta forma, criando um local de trabalho mais seguro e menos agressivo ao meio ambiente.

É uma vantagem da composição de colagem que o uretano ofereça propriedades melhoradas de fibras quando submetidas a uma etapa de entrelaçamento ou tecelagem antes de incluí-las em matrizes de poliéster orgânico, viniléster, epóxi, policarbonato, fenólico, uretano, cianato de éster, biamaleimida, poliimida, poliamida, copoliéster, poliolefina, ABS e sistemas de resina matrizes similares. A composição de colagem é aplicada às fibras para melhorar a compatibilidade das fibras com a resina matriz que precisa ser reforçada. Além de melhorar a processabilidade da fibra e do agente de ligação do polímero-fibra, a composição de colagem também melhora as propriedades físicas do artigo do compósito formado a partir da fibra reforçada. É também uma vantagem da presente invenção que as emulsões formadoras de filme sejam substancialmente incolores e se dispersem facilmente na água.

É também uma vantagem que a pequena quantidade de boro presente na composição de colagem reduz a quantidade de boro presente no ar e ajuda a tornar a produção da composição menos prejudicial ao meio ambiente.

É também uma vantagem da presente invenção que a composição aumenta a integridade da colagem da fibra para fornecer propriedades físicas melhoradas em uma etapa mecânica subsequente, tal como tecelagem ou entrelaçamento.

5 É também uma vantagem da presente invenção que a composição de colagem reduz o atrito gerado entre os pontos de contato e as fibras de vidro coladas no processo de produção e, conseqüentemente, reduz o nível de partículas finas nas fibras de vidro.

Outros objetos, aspectos e vantagens da invenção serão descritos mais detalhadamente abaixo.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

10 A fig. 1 é um gráfico de barras apresentando teste para variâncias iguais para resistência flexural.

A fig. 2 é um gráfico de barras demonstrando resistência flexural na forma de bastões em Mpa de bastões reforçados produzidos de epóxi MGS.

15 A fig. 3 é um gráfico demonstrando a resistência à curvatura média comparada ao conteúdo de vidro para HP e bastões de epóxi reforçados Advantex.

DESCRIÇÃO DETALHADA E MODALIDADES DE PREFERÊNCIA DA INVENÇÃO

A menos que definido ao contrário, todos os termos técnicos e científicos utilizados na presente invenção apresentam o mesmo significado conforme comumente compreendido pelos versados na técnica a quem a invenção pertence. Embora quaisquer métodos e materiais similares ou equivalentes ao utilizados na presente invenção possam ser utilizados na prática ou teste da presente invenção, os métodos e materiais de preferência são descritos na invenção. Deve ser observado que os termos “composição de colagem”, “cola” e “colagem” são utilizados intercambialmente na presente invenção.

25 A presente invenção está relacionada a composições de colagem melhoradas para fibras que podem ser vantajosamente utilizadas com fibras de alto desempenho em lâminas e naceles de turbinas de enrolamento, interior e partes externas de aeronaves, veículos e blindagem de infraestrutura, cabos de transmissão, partes automotivas, tanques de alta pressão, tais como tanques CNG/LNG, estruturas de plataforma de petróleo com tubulação de alta pressão, artigos de cerâmica para dispositivos eletrônicos e substratos de filtração e resistentes ao calor. A composição de colagem inclui um formador de filme de epóxi, um uretano, um revestimento de silano que inclui um agente de ligação de aminosilano e um agente de ligação de epóxi silano, um lubrificante catiônico, um lubrificante não-iônico, um agente anti-estático, e no mínimo um ácido. Além disso, a composição de colagem pode também conter um formador de filme de poliuretano ou epóxi poliuretano.

35 O componente do polímero formador de filme da composição de colagem inclui emulsões de resina epóxi que contêm uma resina epóxi de baixo peso molecular, e no mínimo um surfactante. O formador de filme protege o filme de dano durante o processamento

e proporciona compatibilidade das fibras com a resina matriz. É de preferência que a resina epóxi apresente um peso molecular de 360-420 e um peso equivalente de epóxi de 180-210, com maior preferência, um peso molecular de 360-390, e um peso equivalente de epóxi de 180-195, e ainda com maior preferência, um peso molecular de 370-384, e um peso equivalente de epóxi de 185-192. O termo “peso equivalente de epóxi”, conforme utilizado na presente invenção, é definido pelo peso molecular da resina epóxi dividido pelo número de grupos epóxi presentes no composto. Resinas epóxi úteis contêm no mínimo um grupo epóxi ou oxirano na molécula, tal como éteres de poliglicidila de alcoóis polidrícos ou tióis. Exemplos de resinas formadores de filme epóxi adequadas incluem EPON 828 (disponíveis da Hexion Specialties Chemicals Incorporated), DER 331 (disponível da The Dow Company), Araldite 6010 (disponível da Huntsman), e EPOTUF 37-140 (disponível da Reichhold Chemical Co).

As emulsões de resina epóxi de baixo peso molecular estão em uma forma líquida que reduz, e em alguns casos, elimina a necessidade de um solvente, tal como álcool diacetônico. Essa redução dos solventes orgânicos por sua vez, reduz a quantidade de VOC's (compostos orgânicos voláteis) que são emitidos para o meio de trabalho. Além disso, emulsões formadoras de filme epóxi de baixo peso molecular, de acordo com a presente invenção, são substancialmente incolores. Conforme utilizado na presente invenção, o termo “substancialmente incolor” significa que existe cor mínima ou nenhuma coloração nas emulsões epóxi. Outra vantagem das emulsões de epóxi da invenção é que elas se dispersam facilmente na água. As resinas de epóxi da invenção também oferecem melhor umedecimento da resina, uma maior reatividade da resina epóxi, uma melhor qualidade de revestimento, melhor dispersão da emulsão, e diminuição da rigidez das tiras.

Exemplos de surfactantes adequados para uso nas emulsões de resina epóxi incluem, mas não estão limitados a, TRITON X-100, um octilfenoxipoliétoxietanol (disponível da Union Carbide Corp.), PLURONIC P103, um copolímero de bloco de óxido de propileno/óxido de etileno (disponível da BASF), PLURONIC F77, um copolímero de bloco de óxido de propileno/óxido de etileno (disponível da BASF), PLURONIC 10R5, um copolímero de bloco de óxido de propileno/óxido de etileno (disponível da BASF), um copolímero de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, tal como PLURONIC L101 (disponível da BASF), um copolímero de bloco de polixipropileno-polioxietileno, tal como PLURONIC P105 (disponível da BASF), e um copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno (disponível da BASF). Preferivelmente, a emulsão de resina epóxi contém dois ou mais surfactantes. Em uma modalidade de preferência, uma combinação de (1) um copolímero de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno e (2) um copolímero de bloco de polioxietileno-polioxipropileno (tal como PLURONIC L101 e PLURONIC P105) é utilizado na emulsão de resina epóxi. O surfactante ou surfactantes pode estar presente na emulsão de resina epóxi

Tabela 2 (dados do teste físico)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP
TEX (gr/km)	(%)	1244	1212	1143	1202	1200	1164	1162	1200
H ₂ O		0,0092	0,0091	0,0083	0,0067	0,0075	0,0073	0,0121	0,0075
LOI	(%)	0,4759	0,5234	0,3805	0,6397	0,6072	0,4721	0,6538	0,4700

Tabela 3 (Dados Flexion – Epóxi)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP
Conteúdo do vidro	(%)	70,02	65,61	63,52	66,16	67,4	64,69	64,91	66,74
Resistência	(Mpa)	1234	1206	1130	1334	1362	1271	1251	1246
Resistência 65%	(Mpa)	1110	1192	1163	1303	1297	1279	1253	1203
Módulo	(Mpa)	34187	33691	29191	36636	36928	34905	33950	36502
Módulo 65%	(Mpa)	30755	33280	30005	35786	35155	35122	34012	35232

Tabela 4 (Dados Flexion – Poliéster)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP
Conteúdo do vidro	(%)	67,15	66,85	63,37	66,65	65,65	64,49	64,47	66,91
Resistência	(Mpa)	1432	1526	1461	1578	1435	1487	1419	1574
Resistência 65%	(Mpa)	1371	1470	1509	1526	1416	1503	1434	1514
Módulo	(Mpa)	36829	34441	29759	34112	32280	31616	28773	34611
Módulo 65%	(Mpa)	35245	33166	30729	32986	31861	31939	29078	33289

Tabela 5 (Dados de feixe reduzido – Epóxi)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP

Conteúdo do vidro	(%)	61,37	61,59	59,52	64,34	62,71	60,17	62,33	63,75
Resistência	(Mpa)	52,9	46,90	43,0	52,9	53,9	50,5	54,0	51,6
Resistência 65%	(Mpa)	50,1	50,1	47,7	53,6	56,4	55,40	56,9	52,9

Tabela 6 (Dados de feixe reduzido – Poliéster)

Conteúdo do vidro	(%)	65,59	63,24	56,41	59,37	58,06	66,71	63,63	60,12
Resistência	(Mpa)	43,2	52,8	46,5	53,1	45,1	47,5	50,3	50,4
Resistência 65%	(Mpa)	42,7	54,6	54,5	59,1	51,3	45,9	51,7	55,4

Tabela 7 (Dados de compressão – Epóxi)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP
Conteúdo do vidro	(%)	67,42	64,63	69,76	65,75	66,00	65,20	64,75	66,68
Resistência	(Mpa)	537,37	565,34	704,03	566	525,31	539,39	665,67	637,21
Resistência 65%	(Mpa)	511,3	569,5	637,0	557,5	514,8	537,3	669,0	615,8

Tabela 8 (Dados de compressão – Poliéster)

		13722	SE1200	R25H	SE1200	SE2350 M2	13740	377M	SE2350 M3
Tipo de vidro		Advantex	Advantex	Advantex	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP	Vidro HP
Conteúdo do vidro	(%)	65,45	64,76	63,86	66,42	66,19	67,30	64,98	67,09
Resistência	(Mpa)	740,28	792,3	683,47	791,9	536,81	712,53	760,44	778,72
Resistência 65%	(Mpa)	733,6	796,1	699,1	769,4	524,0	679,7	760,7	746,2

Os vidros HP (com alto desempenho) são produzidos de uma faixa de composições de vidro, conforme demonstrado nos exemplos listados nas tabelas 9A-9C, que foram fundidos em cadinhos de platino ou em um fundidor com coluna de platino contínuo com o objetivo de determinar as propriedades mecânicas e físicas do vidro e as fibras produzidas. As fibras utilizadas para produzir os dados da tabela 1-8 estão apresentadas no exemplo 14. As unidades de medição para as propriedades físicas são: Viscosidade (°C), temperatura líquida (°C) e ΔT (°C). Em alguns exemplos, os vidros foram fibrilizados e a resistência (Pa), a densidade (g/cc), o módulo (GPa), o ponto de amaciamento (°C) e o coeficiente de expansão térmica (CTE) (in/in/(°F)) foram medidos.

A temperatura da viscosidade da fibrilização nessa invenção foi medida utilizando

- um viscosímetro de haste rotatória. A viscosidade de fibrilização é definida como 100,00 Pas. O líquido nesta invenção foi medido colocando um recipiente de platino revestido com vidro em um forno com gradiente térmico por 16 horas. A maior temperatura onde os cristais estavam presentes foi considerada a temperatura líquida. O módulo foi medido utilizando a técnica sônica em uma única fibra de vidro. A resistência à tração foi medida em uma fibra única Pristine. O CTE foi medido com um dilatômetro sobre a faixa de temperatura de 25 a 600°C. A temperatura do ponto de amolecimento foi medida utilizando o método de alongamento da fibra ASTM C338.

Tabela 9A

VIDRO	EX. 1	EX.2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6
SiO ₂	62,63	62,42	61,75	63,01	63,07	63,16
CaO	8,49	8,64	8,57	4,84	4,85	4,8
Al ₂ O ₃	18,50	18,54	18,82	19,99	20,03	19,76
MgO	9,47	9,64	9,65	11,26	11,28	11,33
Na ₂ O	0,70	0,69		0,70	0,70	
TiO ₂	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
Fe ₂ O ₃	0,20	0,05	0,045	0,20	0,05	0,037
Viscosidade medida (°C)	13821,66	na	na	1378,88	na	na
Líquido medido (°C)	1238,33	1230,55	na	1279,44	na	na
ΔT medida (°C)	110	na	na	81,66	na	na
Resistência medida (Pa)	4633,27	na	na	4791,85	na	na
Densidade medida (g/cc)	2,556	na	na	2,30	na	na
Módulo medido (Gpa)	85,31	86,68	na	86,68	87,37	na
Ponto de amolecimento (°C)	na	na	na	962,77	na	na
CTE in/in(°F)	na	na	na	2,28 x 10 ⁻⁶	na	na

Tabela 9B

VIDRO	EX. 7	EX.8	EX. 9	EX. 10	EX. 11	EX. 12
SiO ₂	62,37	63,89	63,14	61,39	61,39	65,00
CaO	11,56	11,21	11,96	11,96	8,71	13,00
Al ₂ O ₃	17,25	16,39	16,39	18,14	18,89	15,00

MgO	7,98	6,62	6,62	6,62	9,62	5,00
Na ₂ O	0,70	0,75	0,75	0,75	0,25	1,00
TiO ₂	0,00	0,75	0,75	0,75	0,75	1,00
Fe ₂ O ₃	0,20	0,39	0,39	0,39	0,39	
Viscosidade medida (°C)	1347,77	1367,22	1335	1332,77	1334,44	1376,11
Líquido medido (°C)	1260,55	1242,22	1256,66	1289,44	1238,33	1218,88
ΔT medida (°C)	69,44	107,22	60,55	25,55	78,33	139,44
Resistência medida (Pa)	4357,48	4385,06	4288,53	4240,27	4702,22	4219,59
Densidade medida (g/cc)	2573	2553	2567	2,567	2,564	na
Módulo medido (Gpa)	83,93	83,93	83,93	83,93	86,68	na
Ponto de amolecimento (°C)	942,77	na	na	na	na	na
CTE in/in(°F)	$2,77 \times 10^{-6}$	na	na	na	na	na

Tabela 9C

VIDRO	EX. 13	EX.14	EX. 15	EX. 16	EX. 17	EX. 18
SiO ₂	63,89	62,16	64,00	63,89	65,00	65,00
CaO	6,96	8,03	4,00	8,96	14,00	12,50
Al ₂ O ₃	18,64	19,12	20,00	18,89	15,00	15,00
MgO	9,62	9,69	11,00	6,62	5,00	5,00
Na ₂ O	0,25	1,00	1,00	0,75	0,00	1,00
TiO ₂	0,25	0,00	0,00	0,75	1,00	1,00
Fe ₂ O ₃	0,39	0,00	0,00	0,14	0,00	0,50
Viscosidade medida (°C)	1378,33	1376,66	1397,77	1407,22	1360,55	1383,88
Líquido medido (°C)	1280,55	1271,11	1316,11	1253,33	1317,22	1219,44
ΔT medida (°C)	80	87,77	na	136,11	25,55	146,66
Resistência medida	4791,85	4509,17	na	na	4164,43	na

(Pa)						
Densidade medida (g/cc)	2,480	na	na	na	2,546	na
Módulo medido (Gpa)	84,62	na	na	na	81,87	na
Ponto de amolecimento (°C)	na	na	na	na	na	na
CTE in/in(°F)	na	na	na	na	na	na

Conforme compreendido na área, os exemplos das composições da invenção descritos acima nem sempre totalizam 100% dos componentes listados devido a convenções estatísticas (tais como, arredondamento e média) e pelo fato de que algumas composições podem incluir impurezas que não estão listadas. Obviamente, as quantidades reais de todos os componentes, incluindo quaisquer impurezas, em uma composição sempre totalizam 100%. Além disso, deve ser compreendido que onde pequenas quantidades de componentes são especificadas nas composições, por exemplo, quantidades na ordem de cerca de 0,05% em peso ou menos, os componentes podem estar presentes na forma de traços de impurezas presentes nos materiais brutos, além dos intencionalmente adicionados.

Além disso, os componentes podem ser adicionados à composição lote, por exemplo, para facilitar o processamento, sendo eliminados posteriormente, dessa forma produzindo uma composição vítrea que é essencialmente livre de tais componentes. Logo, por exemplo, pequenas quantidades dos componentes, tais como flúor e sulfato podem estar presentes como traço de impurezas nos materiais brutos, fornecendo componentes de sílica, cálcio, alumina e magnésio na prática comercial da invenção, ou podem ser auxiliares do processamento que são essencialmente removidos durante a fabricação.

O revestimento de silano utilizado na composição de colagem inclui no mínimo um agente de ligação de aminosilano e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano. Os agentes de ligação utilizados no revestimento da composição de colagem podem apresentar grupos hidrolisáveis que podem reagir com a superfície vítrea para remover grupos hidroxila indesejáveis e um ou mais grupos que podem reagir com o polímero formador de filme para ligar quimicamente o polímero com a superfície vítrea. Particularmente, os agentes de ligação incluem, preferivelmente, 1-3 grupos funcionais hidrolisáveis que podem interagir com a superfície das fibras de vidro, e um ou mais grupos orgânicos que são compatíveis com a matriz polimérica.

Agentes de ligação adequados para uso no revestimento de silano apresentam uma ligação prontamente hidrolisável com um átomo de silício do silano, ou seus produtos de hidrólise. Os agentes de ligação do silano que podem ser utilizados na presente composição de colagem podem ser caracterizados pelos grupos funcionais amino, epóxi, azida, vinila,

metacrilóxi, ureído, e isocianato. Além disso, os agentes de ligação podem incluir um grupo acrilila ou metacrilila ligado através de ligações não hidrolisáveis a um átomo de silício do silano.

Agentes de ligação para uso no revestimento de silano incluem monosilanos contendo a estrutura $\text{Si}(\text{OR})_2$, onde R é um grupo orgânico, tal como um grupo alquila. Grupos alquila menores, tais como metila, etila e isopropila são os de preferência. Agentes de ligação do silano atuam para melhorar a adesão do agente de formação do filme às fibras de vidro e para reduzir o nível de turvação, ou filamentos de fibra quebrados, durante o processamento subsequente. Exemplos de agentes de ligação de aminosilano adequados para uso no revestimento de silano incluem, mas não estão limitados a aminopropiltrietoxissilano (A-1100 da GE Silicones), N— β - aminoetil - γ - aminopropiltrietoxissilano (A-1120 da GE Silicones), N— fenil - γ - aminopropiltrietoxissilano (Y-9669 da GE Silicones), e bis - γ - trimetoxissililpropilamina (A-1170 da GE Silicones). Preferivelmente, o agente de ligação do aminosilano é o aminopropiltrietoxissilano (A-1100 da GE Silicones). O agente de ligação do amino silano pode estar presente na composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, preferivelmente em uma quantidade de 0,4 – 0,6% em peso de sólidos. Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que a presença de uma quantidade mínima do agente de ligação de aminosilano na composição de colagem da invenção melhora as propriedades mecânicas do produto final. A adição de grande quantidade do agente de ligação do aminosilano à composição de colagem pode deteriorar as propriedades mecânicas.

Exemplos não limitantes dos agentes de ligação do epóxi silano adequados incluem um glicidoxi polimetilenotrialcóxissilano, tal como 3-glicidóxi – 1 – propil-trietoxissilano, um acrilóxi ou metacrililoxipolimetilenotrialcóxissilano, tal como 3-metacrililoxi – 1 - propiltrietoxissilano, γ -glicidoxipropiltrietoxissilano (A-187, disponível da GE Silicones), γ - metacrililoxipropiltrietoxissilano (A-174, disponível da GE Silicones), α -cloropropiltrietoxissilano (KBM-703, disponível da Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), α - glicidoxipropilmetildietoxissilano (A-2287, disponível da GE Silicones), e vinil-tris- (2-metoxietoxi)silano (A-172, disponível da GE Silicones). Em no mínimo uma modalidade de preferência, o agente de ligação do epóxi silano é o γ - glicidoxipropiltrietoxissilano (A-187) descrito acima. O uso de metacrililoxissilanos, tais como A-174 melhora a compatibilidade das fibras coladas com éster vinila e resinas de poliéster. O agente de ligação do epóxi silano pode estar presente na composição de colagem em uma quantidade de 10-20% em peso de sólidos, preferivelmente, de 10-16% em peso de sólidos, e ainda com maior preferência de 10-14% em peso de sólidos.

Adicionalmente, a composição de colagem contém no mínimo um lubrificante não iônico. O lubrificante catiônico na composição de colagem atua como um “lubrificante úmido” e oferece proteção adicional às fibras durante o processo de enrolamento do filamento. A-

lém disso, o lubrificante não iônico ajuda a reduzir a ocorrência de turvação. Exemplos especialmente adequados de lubrificantes não iônicos incluem Monolaurato PEG 200 (um éster de ácido graxo de polietileno glicol, disponível comercialmente da Cognis) e Monooleato PEG 600 (Cognis). Outros exemplos não limitantes incluem um ácido graxo de polialquilenoglicol, tal como Monoestearato PEG 600 (um monoestearato de polietileno glicol disponível da Cognis), Monoestearato PEG 400 (Cognis), Monooleato PEG 400 (Cognis) e Monolaurato PEG 600 (Cognis). Em uma modalidade de maior preferência, o lubrificante não iônico é Monolaurato PEG 200. O lubrificante não iônico pode estar presente na composição de colagem em uma quantidade de aproximadamente 6-10% em peso de sólidos, preferivelmente de 7-9% em peso de sólidos.

Em adição ao lubrificante não iônico, a composição de colagem também contém no mínimo um lubrificante não iônico e no mínimo um agente anti-estático. O lubrificante catiônico auxilia na redução da abrasão entre os filamentos. Exemplos adequados de lubrificantes catiônicos incluem, mas não estão limitados a, um sal de polietileneimina poliamida, disponível comercialmente da Cognis, com o nome comercial EMERY 6760L, uma etanolamida esteárica, tal como Lubesize K-12 (AOC), CIRRASOL 185AE (Unichemie), e CIRRASOL 185AN (Unichemie). A quantidade do lubrificante catiônico presente na composição de colagem é preferivelmente uma quantidade suficiente para fornecer um nível do lubrificante ativo que formará um revestimento com baixa formação de turvação. Em no mínimo uma modalidade de exemplo, o lubrificante catiônico está presente na composição de colagem em uma quantidade de 0,01 – 1,0% em peso de sólidos, preferivelmente de 0,03 – 0,06% em peso de sólidos. Agentes anti-estáticos especialmente adequados para uso na presente invenção incluem os que são solúveis na composição de colagem. Exemplos de agentes anti-estáticos adequados incluem compostos, tais como EMERSTAT 6660A e EMERSTAT 6665 (agentes anti-estáticos de amônia quaternária, disponíveis da Emery Industries, Inc.), e LAROSTAT 264A (um agente anti-estático de amônia quaternária, disponível da BASF), cloreto de tetraetilamônio, e cloreto de lítio. Agentes anti-estáticos podem estar presentes na composição de colagem em uma quantidade de 0,4-0,8% em peso de sólidos, preferivelmente de 0,4-0,6% em peso de sólidos.

A quantidade total do lubrificante catiônico e do agente anti-estático que está presente na composição de colagem pode variar de 0,4-0,8% em peso de sólidos, preferivelmente de 0,4 – 0,7% em peso de sólidos. É de preferência, entretanto, que a quantidade de lubrificante catiônico e do agente anti-estático presente na composição de colagem seja uma quantidade menor ou igual à aproximadamente 1,0% em peso de sólidos.

A composição de colagem pode também conter uma pequena quantidade de no mínimo um ácido orgânico fraco. Embora não desejando estar ligado a teorias, acredita-se que o ácido cítrico, um aditivo de ácido convencional para composições de colagem utilizado

para ajustar o pH, pode prematuramente expor os grupos epóxi nos formadores de filme, e epóxi silanos se utilizados em grandes quantidades durante a secagem das fibras de vidro, podendo resultar na redução das propriedades mecânicas. Na composição de colagem da invenção, uma quantidade traço de ácido acético, fórmico, succínico, e/ou cítrico pode ser

5 adicionada à composição de colagem da invenção para hidrolisar o silano no agente de ligação sem expor prematuramente os grupos epóxi. É de preferência que o ácido orgânico seja o ácido acético. Em modalidades especialmente de preferência, o ácido orgânico (tal como ácido acético) está presente na composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 1,0% em peso de sólidos, preferivelmente de 0,5 – 0,7% em peso de sólidos.

10 Além disso, a composição de colagem apresenta um composto que contém boro, que é capaz de fornecer átomos de boro à composição de colagem. É uma hipótese que os átomos de boro liberados do composto que contém boro atuam juntamente com o aminosilano na interface do vidro para auxiliar na adesão dos compostos de colagem remanescentes à fibra de vidro. Além disso, foi descoberto que a combinação de um composto que con-

15 têm boro, tal como ácido bórico, na composição de colagem, juntamente com um aminosilano (por exemplo, A-1100), e um epóxi silano (por exemplo, A-187), melhora as propriedades mecânicas do produto final. Exemplos não limitantes dos compostos que contém boro adequados incluem ácido bórico e sais borato, tais como óxido de boro, tetraborato de sódio, metaborato de potássio, tetraborato de potássio, biborato de amônio, tetrafluoroborato de amônio, tetrafluoroborato de butilamônio, tetrafluoroborato de cálcio, fluoroborato de lítio,

20 tetrafluoroborato de potássio, tetrafluoroborato de sódio, tetrafluoroborato de tetrabutilamônio, tetrafluoroborato de tetrametilamônio, e tetrafluoroborato de zinco. Preferivelmente, o composto contendo boro é o ácido bórico. O composto contendo boro está presente na composição de colagem em uma quantidade de 0,2%-3,0% em peso de sólidos, preferivelmente de 0,2 – 1,0% em peso de sólidos, e ainda com maior preferência de 0,2 – 0,6% em

25 peso de sólidos.

A combinação do ácido orgânico (por exemplo, o ácido acético) e ácido bórico na composição de colagem proporciona desejavelmente um pH na faixa de 3,0 – 7,0, e com maior preferência de 3,5 – 5,5 para a composição de colagem.

30 Opcionalmente, a composição de colagem pode conter um formador de filme de poliuretano, tal como BAYBOND 2297 (Bayer). BAYBOND PU403 (Bayer), e W-290H (Chemtura) ou um formador de filme de epóxi/poliuretano, tal como Epi-Rez 5520-W-60 (Hexion Specialties Chemicals Incorporated).

A resina EPI-REZ 3510-W-60, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A líquida com baixo peso molecular (Resina EPONTM tipo 828); Resina EPI-REZ 3515-W-60, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A semi-sólida; Resina EPI-REZ 3519-W-50, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi modificada CTBN (butadieno-

35

acrilonitrila); resina EPI-REZ 3520-WY-55, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A semi-sólida (tipo EPON 1001) com um co-solvente orgânico; Resina EPI-REZ 3521-WY-53, uma versão com baixa viscosidade da resina EPI-REZ 3520-WY-55; Resina EPI-REZ 3522-W-60, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A aquosa (EPON tipo 1002); Resina EPI-REZ 3535-WY 50; uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A sólida (EPON tipo 1007) com um co-solvente orgânico; Resina EPI-Rez 3546-WH-53, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A sólida (EPON tipo 1007) com um co-solvente não HAPS; Resina EPI-REZ 5003-W-55, uma dispersão aquosa de uma resina novolac de bisfenol A epoxidizada com uma funcionalidade média de 3 (EPON SU tipo 3); Resina EPI-REZ 5520-W-60, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A uretano-modificada; Resina EPI-REZ 5522-WY-55, uma dispersão aquosa de uma resina epóxi de bisfenol A modificada (EPON tipo 1002) com um co-solvente orgânico; Resina EPI-REZ 6006-W-70, uma dispersão aquosa de uma resina novolac o-cresólica epoxidizada com uma funcionalidade média de 6, estando disponível comercialmente da Resolution Performance Products.

O formador de filme de poliuretano aumenta a integridade do filamento e o desempenho da fadiga mecânica através do fortalecimento da interfase entre a cola/resina. A interfase da resina fortalecida resulta em um produto compósito final que apresenta uma resistência melhorada à quebra, e apresenta propriedades mecânicas aumentadas ou melhoradas, tais como resistência melhorada. O formador de filme de uretano pode estar presente na composição de colagem em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 10% em peso de sólidos, preferivelmente em uma quantidade de cerca de 2,5 – 7,5% em peso de sólidos e com maior preferência de cerca de 5,1% em peso de sólidos. Dispersões adequadas de poliuretano incluem emulsões de poliuretano, tais como HYDROSIZE UI-01, UI-03, U2-01, U4-01, U5-01, U6-01, U6-03 E U7-01, disponíveis da HYDROSIZE Technologies, Inc. (Raleigh, NC, USA).

A composição de colagem também inclui água para dissolver ou dispersar os sólidos ativos para revestimento. A água pode ser adicionada em quantidades suficientes para diluir a composição de colagem aquosa para uma viscosidade adequada para sua aplicação em fibras de vidro e para obtenção do conteúdo de sólidos desejado nas fibras. O conteúdo de sólidos na mistura da cola pode ser de cerca de 1,0 a cerca de 15%, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 10%, e ainda com maior preferência de cerca de 8,0 a cerca de 8,5%. Em modalidades de preferência, a composição de colagem pode conter até aproximadamente 92% de água.

A faixa de componentes utilizada na composição de colagem é descrita na tabela 10.

TABELA 10

Componente da cola	% em peso de sólidos
Emulsão de resina epóxi	60 - 90
Agente de ligação de aminosilano	0,4 – 0,8
Formador de filme de uretano	2 - 10
Agente de ligação do epóxi silano	10 - 20
Lubrificante não iônico	6 - 10
Lubrificante catiônico/agente anti-estático	0,4 – 0,8
Ácido acético	0,4 – 1,0
Ácido bórico	0,2 – 3,0
Poliuretano ou formador de filme de poliuretano /epóxi	0 - 10
Água	equilíbrio

Uma composição de colagem aquosa de preferência, de acordo com a presente invenção, está descrita na tabela 11.

TABELA 11

Componente da cola	% em peso de sólidos
Emulsão de resina epóxi	70 - 80
Formador de filme de uretano	2,5 – 7,5
Agente de ligação de aminosilano	0,4 – 0,6
Agente de ligação do epóxi silano	10 - 14
Lubrificante não iônico	7 - 9
Lubrificante catiônico/agente anti-estático	0,4 – 0,7
Ácido acético	0,5 – 0,7
Ácido bórico	0,2 – 1,0
Formador de filme de poliuretano /epóxi	0 - 5
Água	equilíbrio

- 5 A composição de colagem pode ser produzida através da adição de água, ácido acético e um agente de ligação de aminosilano em um recipiente da mistura principal com agitação. O pH é ajustado com ácido acético adicional para obtenção de um pH menor do que 5,5, se necessário. Uma vez que um pH menor do que 5,5 é obtido, um agente de ligação de epóxi silano é adicionado ao recipiente de mistura principal e a mistura é agitada
- 10 para hidrolisar os agentes de ligação do silano. Quando a hidrólise do silano é finalizada, uma pré-mistura contendo a emulsão de resina epóxi, uretano, o lubrificante não-iônico, e água é adicionada ao recipiente de mistura principal. O lubrificante catiônico, o agente anti-estático, e o ácido bórico são então adicionados separadamente com agitação. Se necessário, a mistura principal é ajustada para um nível de pH final de aproximadamente 3,0 – 7,0.

- 15 A composição de colagem pode ser aplicada nos filamentos de vidro formados a-

través de técnicas convencionais, tais como retirada do vidro fundido através de uma bucha aquecida para formar fibras de vidro substancialmente contínuas. Qualquer tipo de vidro, tal como vidro tipo A, tipo C, tipo E, tipo S, tipo R, tipo AR, tipo CR-E (disponível comercialmente da Owens Corning, com o nome comercial de ADVANTEX) ou suas modificações podem ser utilizadas. Embora qualquer fibra de vidro possa ser utilizada, o desempenho da cola é otimizado quando fibras de vidro de alto desempenho (HP) são utilizadas. A composição de colagem pode ser aplicada nas fibras que apresentam um diâmetro de cerca de 5 a cerca de 30 microns, preferivelmente, as com cerca de 9 a cerca de 30 microns de diâmetro. Para uso em aplicações de lâminas de enrolamento, o diâmetro de preferência está entre cerca de 12 a cerca de 19 microns e 400 a 8000 tex. Além disso, a composição de colagem pode ser aplicada a fitas únicas ou multi-filamentosas. Cada fita pode conter cerca de aproximadamente 2000 – 4000 fibras.

A composição de colagem pode ser aplicada a fibras através de qualquer forma convencional, utilizando qualquer técnica de aplicação convencional, tal como pulverização ou retirada das fibras para revestimento através de um rolo umedecido estático ou de rotação com a composição de colagem. É desejável apresentar um conteúdo reduzido de umidade na composição de colagem quanto possível para reduzir a migração da colagem para o lado externo do revestimento na secagem final. A composição de colagem pode ser aplicada às fibras em uma quantidade suficiente para proporcionar as fibras e ao revestimento de umidade final com um conteúdo de umidade de cerca de 3% em peso a cerca de 15% em peso. Entretanto, é de preferência que a composição de colagem seja aplicada de forma que o percentual de umidade na formação do revestimento úmido final apresente um conteúdo de umidade de aproximadamente 5 – 10% em peso, preferivelmente de aproximadamente 5 – 8% em peso, e ainda com maior preferência de cerca de 5 – 6% em peso. Reduzindo a quantidade de água na composição de colagem e, portanto, no revestimento final úmido, a migração que pode ocorrer no revestimento final é reduzida ou eliminada. Consequentemente, a quantidade da porção externa do revestimento que deveria ser removida como resíduo, que é resultado da migração da cola, é reduzida ou eliminada utilizando a composição de colagem da invenção.

A composição de colagem é aplicada preferivelmente nas fibras de vidro e seca de forma que a cola esteja presente nas fibras em uma quantidade de cerca de 0,3 a cerca de 1,25% em peso baseado no peso total das fibras. Isso pode ser determinado pela perda na ignição (LOI) da fibra, que é a redução no peso experimentada pelas fibras após o seu aquecimento para uma temperatura suficiente para queimar ou pirolizar a cola orgânica das fibras.

A composição de colagem é vantajosamente empregada para revestir as fibras utilizadas em um tecido através de entrelaçamento ou tecelagem. Por exemplo, as fibras po-

dem ser revestidas ou tratadas com a composição de colagem e formadas em um tecido de uma forma convencional. O material torcido colado pode então ser formado em lâminas e naceles de turbina de enrolamento, partes externas e internas de aeronaves, veículos e blindagem de infraestrutura, cabos de transmissão, partes automotivas, tanques de alta pressão, tais como tanques CNG/LNG, estruturas de tubulação de alta pressão de plataforma de petróleo, artigos de cerâmica de dispositivos eletrônicos e substratos de filtração e resistentes ao calor. As partes de compósito resultante são aquecidas para curar a resina e resfriadas. Partes do compósito produzidas de fibras coladas com a composição de colagem demonstram resistência e características de processamento superiores, tais como impregnação mais rápida da fita com a resina epóxi, um nível baixo de filamentos quebrados, e uma superfície mais lisa da parte.

Tendo terminado a descrição dessa invenção, uma nova compreensão pode ser obtida com referência a certos exemplos específicos ilustrados a seguir, que são fornecidos com o objetivo somente de ilustrar e não de limitar, a menos que especificado ao contrário.

EXEMPLOS

Bastões foram pultrudados com resina epóxi MGS LI35i (espessura + 137i) e com poliéster Reichold 513-575 (distribuição limitada a LM) e com ADVANTEX e vidro HP, mechas com 17-20 tex. Os bastões foram submetidos a testes de mistura de 3 pontos e testes de resistência a cisalhamento de corrente curta (SBSS) após ISO 3597-2 e ISO 3597-4, respectivamente.

As fibras apresentavam 17-1200 tex (nominal) com as fibras ADVANTEX sendo 13722 (NG-T30-Wind Energy), disponíveis da Owens Corning, e fibras de vidro HP que ainda não estão disponíveis comercialmente nas colas 377M, SE1200, SE2350-M2, SE2350-M3. Embora o tex nominal seja idêntico para todos os produtos (1200 tex), diferenças eficazes no tex ocasionam variações no conteúdo do vidro de 64,7% a 67,4% para vidro HP e de 63,5% a 70,0% para vidro ADVANTEX. Uma comparação correta entre os dois vidros deve, portanto, levar essas diferenças em consideração.

Para cada produto, a resistência média à mistura é plotada em relação ao conteúdo do vidro (em peso) e linhas de regressão de resistência em relação ao conteúdo do vidro são descritas para o vidro HP e ADVANTEX. As equações das linhas de regressão são fornecidas. No maior valor médio do conteúdo do vidro de 66,1% (em peso), o vidro HP exibe uma resistência à mistura que é 9,3% superior ao ADVANTEX.

A invenção dessa aplicação foi descrita anteriormente genericamente e com relação às modalidades específicas. Embora a invenção tenha sido descrita baseada no que foi considerado como as modalidades de preferência, uma grande variedade de alternativas conhecidas pelos versados na área pode ser selecionada dentro da descrição geral. A invenção não é de outra forma limitada, exceto pela descrição das reivindicações abaixo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de colagem **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender:

uma emulsão de resina epóxi contendo no mínimo um surfactante e uma resina epóxi líquida apresentando um peso equivalente de epóxi de 180 – 210;

5 um formador de filme de uretano;

um revestimento de silano incluindo no mínimo um agente de ligação de aminosilano e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano;

um lubrificante catiônico;

um lubrificante não-iônico;

10 um agente anti-estático;

no mínimo um ácido orgânico; e

um composto contendo boro.

2. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 1,

15 **CARACTERIZADA** pelo fato da citada resina epóxi líquida apresentar um peso equivalente de epóxi de 185 – 192.

3. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADA pelo fato de no mínimo um citado ácido orgânico ser selecionado do grupo que consiste de ácido acético, fórmico, succínico e cítrico.

4. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 3,

20 **CARACTERIZADA** pelo fato do citado composto contendo boro ser selecionado do grupo que consiste de ácido bórico, óxido de boro, tetraborato de sódio, metaborato de potássio, tetraborato de potássio, biborato de amônio, tetrafluoroborato de amônio, tetrafluoroborato de butilamônio, tetrafluoroborato de cálcio, fluoroborato de lítio, tetrafluoroborato de potássio, tetrafluoroborato de sódio, tetrafluoroborato de tetrabutilamônio, tetrafluoroborato de
25 tetrametilamônio, e tetrafluoroborato de zinco.

5. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADA pelo fato de também compreender um metacrilóxi silano.

6. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 1,

30 **CARACTERIZADA** pelo fato da citada emulsão de resina epóxi estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 60 – 90% em peso de sólidos, de no mínimo o citado agente de ligação do aminosilano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 10-20% em peso de sólidos, o citado lubrificante não iônico estar presente na citada
35 composição de colagem em uma quantidade de 6-10% em peso de sólidos, os citados lubrificante catiônico e agente anti-estático estarem presentes na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado ácido orgânico

estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 1,0% em peso de sólidos e o citado composto contendo boro estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,2 – 3,0% em peso de sólidos.

7. Composição de colagem aquosa, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de no mínimo um citado agente de ligação de aminosilano ser aminopropiltrietoxissilano, no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano ser o γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano, e o citado composto contendo boro ser o ácido bórico.

8. Fibra de vidro de alta resistência parcialmente revestida no mínimo com uma composição de colagem **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender:

uma emulsão de resina epóxi incluindo uma resina epóxi líquida apresentando um peso equivalente de epóxi de 180 – 210, e no mínimo um surfactante;

um formador de filme de uretano;

um revestimento de silano incluindo no mínimo um agente de ligação de aminosilano e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano;

um lubrificante catiônico;

um lubrificante não-iônico;

um agente anti-estático;

no mínimo um ácido orgânico; e

um composto contendo boro.

9. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de no mínimo um agente de ligação de aminosilano ser o aminopropiltrietoxissilano, e no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano ser o γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano, e o citado composto contendo boro ser o ácido bórico.

10. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de no mínimo um citado surfactante incluir:

um copolímero de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno; e

um copolímero de bloco de polioxipropileno-polioxietileno.

11. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato do citado composto contendo boro ser selecionado do grupo que consiste de ácido bórico, óxido de boro, tetraborato de sódio, metaborato de potássio, tetraborato de potássio, biborato de amônio, tetrafluoroborato de amônio, tetrafluoroborato de butilamônio, tetrafluoroborato de cálcio, fluoroborato de lítio, tetrafluoroborato de potássio, tetrafluoroborato de sódio, tetrafluoroborato de tetrabutilamônio, tetrafluoroborato de tetrametilamônio, e tetrafluoroborato de zinco; e onde no mínimo um citado ácido orgânico é selecionado do grupo que consiste de ácido acético, fórmico, succínico e cítrico.

12. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato da citada emulsão de resina epóxi estar presente na citada composição de colagem em uma

quantidade de 60 – 90% em peso de sólidos, de no mínimo o citado agente de ligação do aminosilano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 10-20% em peso de sólidos, o citado lubrificante não iônico estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 6-10% em peso de sólidos, os citados lubrificante catiônico e o agente anti-estático estarem presentes na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado ácido orgânico estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 1,0% em peso de sólidos e o citado composto contendo boro estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,2 – 3,0% em peso de sólidos.

13. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo fato da citada resina epóxi líquida apresentar um peso equivalente de epóxi de 185-192.

14. Fibra de vidro, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de também compreender um metacrilóxi silano.

15. Artigo de compósito reforçado **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

uma pluralidade de fibras de vidro revestidas parcialmente no mínimo com uma composição de colagem incluindo:

uma emulsão de resina epóxi incluindo uma resina epóxi líquida apresentando um peso equivalente de epóxi de 180 – 210, e no mínimo um surfactante;

um formador de filme de uretano;

um revestimento de silano incluindo no mínimo um agente de ligação de aminosilano e no mínimo um agente de ligação de epóxi silano;

um lubrificante catiônico;

um lubrificante não-iônico;

um agente anti-estático;

no mínimo um ácido orgânico; e

um composto contendo boro.

16. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato da citada resina de epóxi líquida apresentar um peso equivalente de epóxi de 185-192.

17. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de no mínimo um citado agente de ligação de aminosilano incluir aminopropiltriéoxisilano, no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano incluir γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, e o citado composto contendo boro ser o ácido bórico.

18. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de no mínimo um citado ácido orgânico ser selecionado do

grupo que consiste de ácido acético, fórmico, succínico e cítrico.

19. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato do citado composto contendo boro ser selecionado do grupo que consiste de ácido bórico, óxido de boro, tetraborato de sódio, metaborato de potássio, tetraborato de potássio, biborato de amônio, tetrafluoroborato de amônio, tetrafluoroborato de butilamônio, tetrafluoroborato de cálcio, fluoroborato de lítio, tetrafluoroborato de potássio, tetrafluoroborato de sódio, tetrafluoroborato de tetrabutilamônio, tetrafluoroborato de tetrametilamônio, e tetrafluoroborato de zinco.

20. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato da citada emulsão de resina epóxi estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 60 – 90% em peso de sólidos, de no mínimo o citado agente de ligação do aminosilano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado agente de ligação de epóxi silano estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 10-20% em peso de sólidos, o citado lubrificante não iônico estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 6-10% em peso de sólidos, os citados lubrificante catiônico e o agente anti-estático estarem presentes na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 0,8% em peso de sólidos, no mínimo um citado ácido orgânico estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,4 – 1,0% em peso de sólidos e o citado composto contendo boro estar presente na citada composição de colagem em uma quantidade de 0,2 – 3,0% em peso de sólidos.

21. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato da citada fibra de vidro ser selecionada do grupo que consiste do tipo HP, tipo A, tipo C, tipo E, tipo S, tipo R, tipo AR, tipo E-CR.

22. Artigo de compósito reforçado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato do citado artigo de compósito reforçado ser selecionado do grupo que consiste de lâminas e naceles de turbinas de enrolamento, interior e partes externas de aeronaves, veículos e blindagem de infraestrutura, cabos de transmissão, partes automotivas, tanques de alta pressão, tais como tanques CNG/LNG, estruturas de plataforma de petróleo com tubulação de alta pressão, artigos de cerâmica para dispositivos eletrônicos e substratos resistentes ao calor e substratos de filtração.

FIG. 1

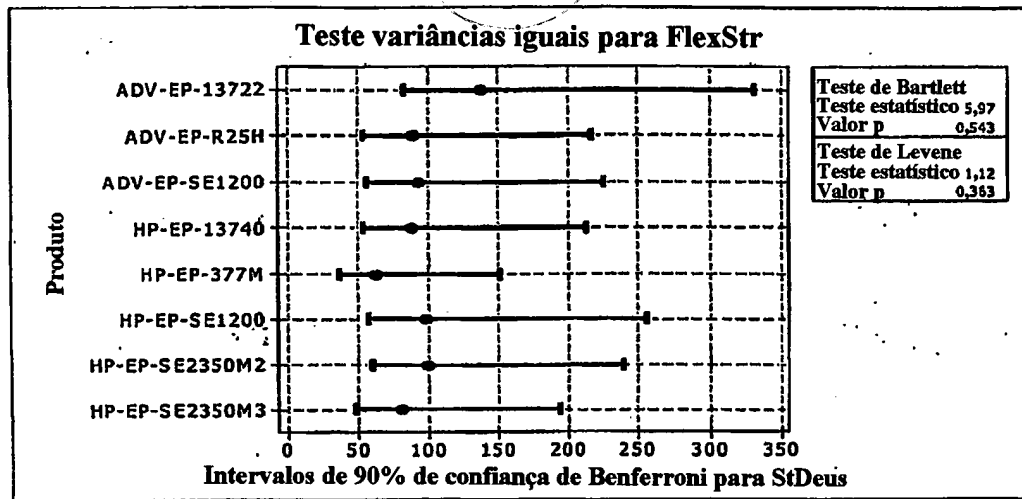


FIG. 2

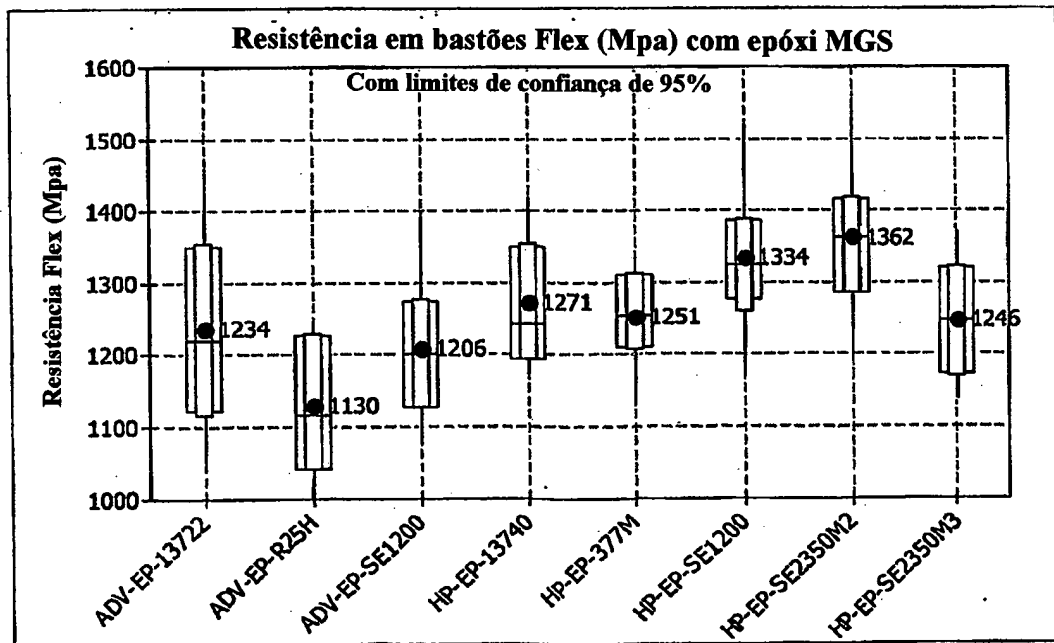
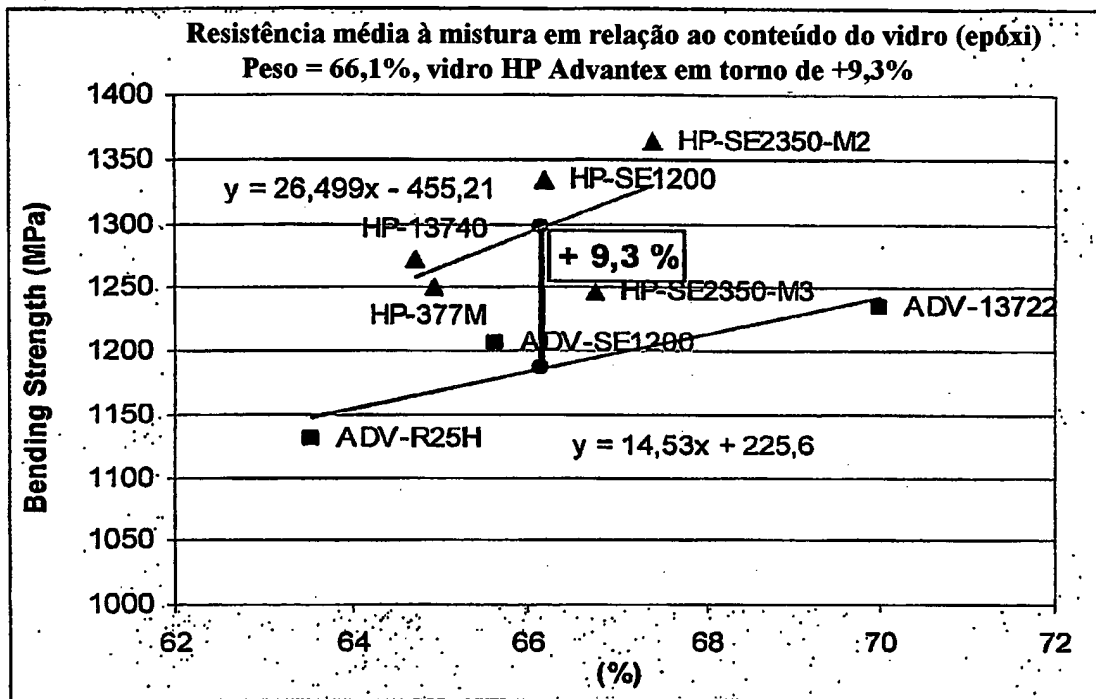


FIG. 3



RESUMO**"COLAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO DE ALTO DESEMPENHO E MATERIAIS DE COMPÓSITO QUE AS INCORPORAM"**

5 Composição de colagem contendo um formador de filme de epóxi, um formador de filme de uretano, um revestimento de silano que inclui um agente de ligação de aminosilano e um agente de ligação de epóxi silano, um lubrificante catiônico, um lubrificante não-iônico, um agente anti-estático, e no mínimo um ácido é fornecido. A emulsão de resina epóxi inclui uma resina epóxi líquida de baixo peso molecular e um ou mais surfactantes. A resina epóxi preferivelmente apresenta um peso equivalente de epóxi de 185 – 192. A composição de colagem pode opcionalmente conter um metacrilóxi silano. A composição de colagem pode ser utilizada para colar fibras de vidro utilizadas em aplicações de enrolamento de filamentos para formar artigos de compósitos reforçados com propriedades mecânicas e de tensão úmida melhoradas, resistência à quebra melhorada, e características melhoradas de processamento.

10