



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

(21) **PI0620409-0 A2**

(22) Data de Depósito: 18/12/2006
(43) Data da Publicação: 08/11/2011
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 25/10
C08J 5/06
C03C 25/26

(54) Título: FIO DE VIDRO REVESTIDO COM UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO, COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO AQUOSA PARA FIO DE VIDRO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO E COMPÓSITO COMPREENDENDO PELO MENOS UMA MATÉRIA ORGÂNICA E/OU INORGÂNICA E FIOS DE VIDRO DE REFORÇO

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2005 FR 0554077

(73) Titular(es): Saint-Gobain Technical Fabrics Europe

(72) Inventor(es): Patrick Moireau

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006051374 de 18/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/074281 de 05/07/2007

(57) Resumo: FIO DE VIDRO REVESTIDO COM UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO, COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO AQUOSA PARA FIO DE VIDRO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO E COMPÓSITO COMPREENDENDO PELO MENOS UMA MATÉRIA ORGÂNICA E/OU INORGÂNICA E FIOS DE VIDRO DE REFORÇO. A invenção se refere a fios de vidro revestidos com uma composição de encolamento que compreende (em% em peso): - 25 a 90% de pelo menos um agente filmogênico - 3 a 25% de pelo menos um agente de acoplamento - 2 a 18% de nanopartículas. Ela também se refere a uma composição de encolamento própria para revestir os ditos fios, a seu processo de obtenção e aos compósitos que incorporam tais fios. Os fios de vidro da invenção apresentam uma resistência elevada ao envelhecimento em meio úmido.

“FIO DE VIDRO REVESTIDO COM UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO, COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO AQUOSA PARA FIO DE VIDRO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO E COMPÓSITO
5 COMPREENDENDO PELO MENOS UMA MATÉRIA ORGÂNICA E/OU INORGÂNICA E FIOS DE VIDRO DE REFORÇO”

A presente invenção se refere a fios de vidro revestidos com um encolamento que contém nanopartículas, notadamente de argila, de boemita ou de sílica, destinados ao reforço de matérias orgânicas e/ou
10 inorgânicas.

Ela se refere também à composição de encolamento utilizada para revestir os ditos fios, ao processo de preparação da dita composição e aos compósitos que incorporam tais fios.

De maneira clássica, os fios de vidro de reforço são elaborados
15 por estiramento mecânico de filetes de vidro fundido que escoam dos múltiplos orifícios de uma fieira cheia de vidro em fusão, por gravidade sob o efeito da pressão hidrostática ligada à altura do líquido, para formar filamentos que sal reunidos em fios de base, fios esses que são então coletados em um suporte apropriado.

20 No decorrer do estiramento, e antes de sua reunião em fios, os filamentos de vidro são revestidos com uma composição de encolamento, em geral aquosa, por passagem em um órgão encolador.

O papel do encolamento é essencial a vários títulos.

25 Por ocasião da fabricação dos fios, ela protege os filamentos da abrasão que resulta do atrito desses últimos, em grande velocidade, nos órgãos de estiramento e de bobinagem do fio agindo para isso como um lubrificante. O encolamento dá também coesão ao fio assegurando para isso a ligação dos filamentos entre si. Finalmente, ela torna o fio suficientemente íntegro para resistir às operações de rebobinamento necessárias para formar

notadamente mechas “reunidas” a partir de vários fios de base, e permite também a eliminação das cargas eletrostáticas geradas no decorrer dessas operações.

5 Por ocasião da utilização tendo em vista realizar os materiais compósitos, o encolamento melhora a impregnação do fio pela matriz a reforçar e favorece a adesão entre o vidro e a dita matriz, levando assim a materiais compósitos com propriedades mecânicas melhoradas. Por outro lado, o encolamento protege os fios das agressões químicas e ambientais, o que contribui para aumentar a durabilidade dos mesmos. Nas aplicações que
10 necessitam cortar o fio, o encolamento permite evitar a explosão e a liberação dos filamentos, e ela participa com o sobre-encolamento para dispersar as cargas eletrostáticas geradas por ocasião do corte.

Os fios de vidro sob suas diferentes formas (fios contínuos, cortados ou triturados, esteiras, grades, tecidos, tricôs, ...) são utilizados
15 correntemente para reforçar eficazmente matrizes de natureza variada, por exemplo matérias orgânicas termoplásticas ou termoendurecíveis, e matérias inorgânicas, por exemplo cimento.

A presente invenção tem como objetivo melhorar a resistência à abrasão de fios de vidro revestidos com um encolamento, notadamente
20 tendo em vista permitir que eles possam ser tecidos em melhores condições.

Um outro objetivo da invenção é melhorar a resistência ao envelhecimento em meio úmido de fios de vidro revestidos com um encolamento destinados a ser incorporados como elementos de reforço de matérias poliméricas notadamente termoplásticas ou termoendurecíveis, e/ou
25 matérias inorgânicas.

Esses objetivos são atingidos de acordo com a invenção pelos fios de vidro revestidos com uma composição de encolamento que compreende nanopartículas.

Mais precisamente, a invenção tem como objeto fios de vidro

revestidos com uma composição de encolamento, notadamente obtida a partir de uma dispersão e/ou de uma suspensão e/ou de uma emulsão aquosa, que compreende (em% em peso):

- 25 a 90% de pelo menos um agente filmogênico
- 5 - 3 a 25% de pelo menos um agente de acoplamento
- 2 a 18% de nanopartículas.

Na presente invenção, por “nanopartículas” entende-se partículas de matéria formadas por uma acumulação de átomos ou de moléculas, que possuem uma ou várias dimensões que podem variar entre 1 e 100 nanômetros, de preferência entre 1 e 50 nanômetros. A forma dessas partículas pode variar em uma ampla medida e por exemplo ter o aspecto de uma esfera, de um tubo, de uma agulha (“whisker” em inglês), de uma escama ou de uma plaqueta.

Ainda no contexto da invenção, por “fios” é preciso entender os fios de base provenientes da reunião de um grande número de filamentos, e os produtos derivados desses fios, notadamente as uniões desses fio de base em mechas (“rovings” em inglês). Tais uniões podem ser obtidas desenrolando-se simultaneamente vários enrolamentos de fios de base, e depois reunindo-se os mesmos em mechas que são bobinadas sobre um suporte em rotação. Também podem ser mechas “diretas” de título (ou massa linear) equivalente ao título das mechas unidas, obtidas pela reunião de filamentos diretamente sob a fieira e o enrolamento sobre um suporte em rotação.

Ainda de acordo com a invenção, entende-se por “composição de encolamento aquosa” uma composição própria para ser colocada sobre os filamentos em decorrer de estiramento e que se apresenta sob a forma de uma suspensão ou de uma dispersão que compreende pelo menos 70% em peso de água, de preferência 75% e que pode conter se for o caso até 10% em peso, de preferência até 5% de um ou vários solventes essencialmente orgânicos que

podem ajudar a solubilizar certos constituintes da composição de encolamento. Na maioria dos casos, a composição não contém solvente orgânico, notadamente para limitar as emissões de compostos orgânicos voláteis (“Volatile Organic Compounds VOC” em inglês) na atmosfera.

5 O agente filmogênico de acordo com a invenção desempenha vários papéis: ele confere a coesão mecânica ao revestimento fazendo as nanopartículas aderirem aos filamentos de vidro e assegurando assim a ligação dessas nanopartículas entre si, se for o caso com a matéria a reforçar; ele contribui para ligar os filamentos uns com os outros; finalmente, ele
10 participa para a proteção dos fios contra os danos mecânicos e as agressões químicas e ambientais.

O agente filmogênico é um polímero escolhido entre os poliacetatos de vinila (homopolímeros ou copolímeros, por exemplo os copolímeros de acetato de vinila e de etileno), os poliésteres, os epóxi, os
15 poliacrílicos (homopolímeros ou copolímeros), os poliuretanos, as poliamidas (homopolímeros ou copolímeros, por exemplo os copolímeros blocos poliamida-poliestireno ou poliamida-polioxietileno), os polímeros celulósicos e as misturas desses compostos. Os poliacetatos de vinila, os epóxi, as misturas que contêm pelo menos um epóxi e pelo menos um poliéster, e os
20 poliuretanos são preferidos.

De preferência, a quantidade de agente filmogênico representa 50 a 90% em peso da composição de encolamento.

O agente de acoplamento permite assegurar a fixação do encolamento na superfície do vidro.

25 O agente de acoplamento é escolhido entre os compostos hidrolisáveis, notadamente em presença de um ácido tal como o ácido acético, láctico ou cítrico, que pertencem ao grupo constituído pelos silanos tais como o gama-glucidoxipropiltrimetoxissilano, o gama-acriloxipropiltrimetoxissilano, o gama metacriloxipropiltrimetoxissilano, o

poli(oxietileno/oxipropileno)trimetoxissilano, o gama-aminopropiltriethoxissilano, o viniltrimetoxissilano, o fenilaminopropiltriethoxissilano ou o estirilaminoetilaminopropiltrimetoxi-silano, os siloxanos, os titanatos, os zirconatos e as misturas desses compostos. De preferência, são escolhidos os silanos.

De preferência, a quantidade de agente de acoplamento representa 5 a 18% em peso da composição de encolamento.

As nanopartículas são essenciais para o encolamento. De fato, a incorporação de nanopartículas no encolamento se revelou muito interessante para diminuir os efeitos da abrasão tanto ao nível da fabricação do fio, onde os filamentos constitutivos do fio se deslocam em velocidade elevada em um grande número de órgãos que servem para guiá-los e reuni-los, quanto de sua transformação, em especial por tecedura, onde o fio deve poder resistir a tensões e atritos grandes.

Uma outra vantagem ligada às nanopartículas é a contribuição para o efeito de barreira à água e aos gases. De fato, as nanopartículas são obstáculos que se opõem à penetração rápida da água e dos gases criando para isso caminhos de difusão tortuosos na direção do vidro que é assim melhor protegido. O grau de proteção varia em função da quantidade e da forma das nanopartículas no encolamento.

Partículas de dimensões variadas podem dar os efeitos precitados. Com relação a isso, as nanopartículas que apresentam uma relação de aspecto elevada (relação da dimensão maior com a dimensão menor) tais como plaquetas são especialmente adaptadas pois elas são suscetíveis de se orientar paralelamente à superfície dos filamentos, o que confere ao fio uma maior resistência ao envelhecimento em meio úmido.

As nanopartículas substancialmente esféricas tais como esferas podem também ser escolhidas.

As nanopartículas de acordo com a invenção são compostas

por uma matéria mineral, a saber que elas contêm mais de 30% em peso de uma tal matéria, de preferência mais de 40%, e vantajosamente mais de 45%.

De preferência, as nanopartículas são à base de argila, de boemita ou de sílica.

5 O termo “argila” deve ser considerado aqui em sua definição geral aceita pelo profissional, a saber que ele define aluminossilicatos hidratados de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x é o grau de hidratação. Uma tal argila é constituída por lâminas de aluminossilicato que têm uma espessura de alguns nanômetros ligadas umas às outras por ligações de tipo
10 hidrogênio ou iônicas entre os grupos hidroxilas presentes nas lâminas e a água e/ou os cátions presentes entre as ditas lâminas.

A título de exemplos podem ser citados os filossilicatos de tipo mica, tais como as esmectitas, a montmorilonita, a hectorita, as bentonitas, a nontronita, a beidelita, a volonscoita, a saponita, a sauconita, a magadiita, a
15 vermiculita, a mica, a quenita e as hectoritas sintéticas.

De preferência, a argila é escolhida entre os filossilicatos de tipo 2:1, vantajosamente as esmectitas. A argila especialmente preferida é a montmorilonita.

A argila pode ser uma argila calcinada, por exemplo que foi
20 submetida a um tratamento térmico a temperatura de pelo menos 750°C.

A argila pode também ser uma argila modificada, por exemplo por troca catiônica em presença de uma solução de um sal de amônio, de fosfônio, de piridínio ou de imidazolínio, de preferência um sal de amônio.

As nanopartículas de argila se apresentam geralmente sob a
25 forma de plaquetas que têm uma espessura de alguns nanômetros e um comprimento que pode atingir 1 micrometro, em geral inferior a 100 nanômetros, essas plaquetas podem sendo ser individualizadas ou agregadas.

As nanopartículas de argila podem ser obtidas submetendo-se uma argila, eventualmente calcinada e/ou modificada como mencionado

acima, à ação de pelo menos um agente de expansão que tem como papel, afastar as lâminas da argila. Por exemplo, o agente de expansão pode ser o tetraidrofurano ou um álcool tal como o etanol, o isopropanol, o etileno glicol, o 1,3-propanodiol, o 1,4-butanodiol e os polietileno glicóis, notadamente de
5 massa molecular inferior a 1200.

O termo “boemita” se refere a monohidratos de alumina. De preferência, a boemita é uma boemita sintética obtida por reação hidrotérmica a partir de hidróxido de alumínio.

As nanopartículas de boemita podem se apresentar sob a forma
10 de esferas, de agulhas, de elipsóides ou de plaquetas, essa última forma sendo preferida.

A sílica é de preferência amorfa.

As partículas de sílica estão preferencialmente sob a forma de esferas. Vantajosamente as esferas têm um diâmetro compreendido entre 5 e
15 35 nm, e de preferência um diâmetro médio da ordem de 15 a 20 nm.

De maneira vantajosa, as nanopartículas são tratadas com um agente que contribui para desacelerar a difusão da água e dos gases e permite assim aumentar a resistência ao envelhecimento do fio em meio úmido. De preferência um tal agente é hidrofóbico.

20 Os processos que permitem tornar partículas hidrofóbicas são conhecidos.

Por exemplo, é possível fazer as nanopartículas reagirem com um composto de fórmula R_aXY_{4-a} em presença de água e de um ácido, fórmula na qual:

25 R representa um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado que contém 1 a 40 átomos de carbono, o dito radical podendo ser linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado, podendo conter um ou vários heteroátomos O ou N ou ser substituído por um ou vários grupos amino, ácido carboxílico, epóxi ou amido, e os grupamentos R sendo

idênticos ou diferentes,

X representa Si, Zr ou Ti,

Y é um grupo alcóxi tal como um alcóxi que contém 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente que contém um ou vários heteroátomos O ou N, ou um halogênio de preferência Cl,

a é igual a 1, 2 ou 3.

De preferência, o composto que responde à fórmula precitada é um organossilano, vantajosamente um organossilano que contém dois ou três grupos alcóxi.

A título de exemplos, podem ser citados o gama-aminopropiltrimetoxissilano, o gama-aminopropiltriethoxissilano, o N-fenil-gama-aminopropiltrimetoxissilano, o N-estirilaminoetil-gama-aminopropiltrimetoxissilano, o gama-gludicoxipropiltrimetoxissilano, o gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano, o gama acriloxipropiltrimetoxissilano, o viniltrimetoxissilano, o viniltriethoxissilano, o terbutilcarbamoilpropiltrimetoxissilano e os gama (polialquilenóxi)propiltrimetoxissilanos.

De preferência, são escolhidos, o gama-aminopropiltriethoxissilano, N-fenil-gama-aminopropiltrimetoxissilano, o N-estirilaminoetil-gama-aminopropiltrimetoxissilano, o gama-gludicoxipropiltrimetoxissilano e o gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano.

O agente de enxertadura é adicionado em uma quantidade que representa 15 a 75% em peso das nanopartículas de partida, de preferência 30 a 70%.

A taxa de nanopartículas na composição de encolamento varia de preferência de 2,5 a 15%, e vantajosamente de 4 a 14%.

Além dos constituintes precitados que participam essencialmente para a estrutura do encolamento, um ou vários outros constituintes podem estar presentes.

É possível assim introduzir um agente plastificante que permite abaixar a temperatura de transição vítrea do agente filmogênico, o que dá flexibilidade ao encolamento e permite limitar a retração depois da secagem.

5 O encolamento pode compreender um agente dispersante que auxilia na dispersão das nanopartículas e favorece a compatibilidade entre os outros constituintes e a água.

O agente dispersante pode ser escolhido entre:

➤ os compostos orgânicos, notadamente

10 - os compostos polialcoxilados, alifáticos ou aromáticos, eventualmente halogenados, tais como os alquilfenóis etoxilados/propoxilados, de preferência que contêm 1 a 30 grupos óxido de etileno e 0 a 15 grupos óxido de propileno, os bisfenóis etoxilados/propoxilados, de preferência que contêm 1 a 40 grupo óxido de etileno e 0 a 15 20 grupo óxido de propileno, os álcoois graxos etoxilados/propoxilados, de preferência dos quais a cadeia alquila compreende 8 a 20 átomos de carbono e que contêm 2 a 50 grupos óxido de etileno e até 20 grupos óxido de propileno. Esses compostos polialcoxilados podendo ser copolímeros blocos ou estatísticos,

20 - os ésteres de ácido graxo polialcoxilados, por exemplo de polietilenoglicol, de preferência dos quais a cadeia alquila compreende 8 a 20 átonos de carbono e que contêm 2 a 50 grupos óxido de etileno e até 20 grupos óxido de propileno,

25 - os compostos aminados, por exemplo as aminas, eventualmente alcoxiladas, os óxidos de amina, as alquilamidas, os succinatos e os tauratos de sódio, de potássio ou de amônio, os derivados de açúcares notadamente sorbitano, os alquilsulfatos, eventualmente alcoxilados, os alquifosfatos e os éter fostatos de sódio, de potássio ou de amônio, eventualmente alquilados ou alcoxilados.

➤ Os compostos inorgânicos, por exemplo derivados da sílica, esses compostos podendo ser utilizados sozinhos ou em mistura com os compostos orgânicos precitados.

De maneira a evitar os problemas de estabilidade da
5 composição de encolamento e de dispersão não homogênea das nanopartículas, é preferido utilizar tensoativos catiônicos ou não iônicos.

De preferência, a quantidade de agente dispersante representa 0,01 a 60% do peso das nanopartículas, de preferência 0,25 a 50%.

É possível ainda introduzir um agente regulador de
10 viscosidade que permite ajustar a viscosidade da composição às condições de aplicação sobre os filamentos, viscosidade essa que é em geral compreendida entre 5 e 80 mPa.s, de preferência pelo menos igual a 7 mPa.s. Esse agente permite também adaptar a viscosidade das dispersões de nanopartículas tendo em vista permitir o tratamento das mesmas em condições de cisalhamento
15 elevadas para melhorar o estado de esfoliação das mesmas como explicitado na seqüência do texto.

O agente regulador de viscosidade é escolhido entre os polivinilalcoóis, as polivinilpirrolidonas, ao hidroximetilceluloses, as carboximetilceluloses e os polietilenoglicóis.

20 A quantidade de agente regulador no encolamento é de preferência compreendida entre 0,5 e 25%, e vantajosamente entre 1,5 e 18%.

O encolamento pode ainda compreender:

- 0,5 a 20%, de preferência 1,5 a 15%, em peso de um agente lubrificante, por exemplo um óleo mineral, um éster de ácido graxo tal como
25 o palmitato de isopropila ou o estearato de butila, uma alquilamina ou uma cera de polietileno,

- 0,25 a 20%, de preferência 0,5 a 15% em peso de um agente complexante tal como um derivado do EDTA, do ácido gálico ou do ácido fosfônico, e

- 0,05 a 3%, de preferência 0,1 a 1,5%, em peso de um agente anti-espuma tal como um silicone, um poliol ou um óleo vegetal.

O conjunto dos compostos citados acima concorre para a obtenção de fios de vidro que podem ser fabricados facilmente, podem ser utilizados como reforços, se incorporam sem problema à resina por ocasião da fabricação dos compósitos e além disso têm uma resistência elevada à abrasão e ao envelhecimento em meio úmido.

Em regra geral, a quantidade de encolamento representa 0,2 a 5% do peso do fio final, de preferência 0,35 a 3%.

O fio encolado de acordo com a invenção pode ser feito de vidro de qualquer espécie, por exemplo E, C, R, AR e com taxa de boro reduzida (inferior a 6%). Os vidros E e AR são preferidos.

O diâmetro dos filamentos de vidro que constituem os fios pode variar numa ampla medida, por exemplo 5 a 30 μm . Da mesma maneira, grandes variações podem sobrevir na massa linear do fio que pode ir de 11 a 4800 tex de acordo com as aplicações visadas.

A invenção também tem como objeto a composição de encolamento própria para ser colocada sobre os filamentos de vidro. Ela compreende os constituintes citados precedentemente e água.

A composição de encolamento aquosa compreende (em% em peso):

- 1,5 a 15% de pelo menos um agente filmogênico, de preferência 2,5 a 10%
- 0,15 a 4% de pelo menos um agente de acoplamento, de preferência 0,25 a 2,5%
- 0,1 a 4% de nanopartículas, de preferência 0,15 a 2%
- 0 a 2% de pelo menos um agente lubrificante, de preferência 0,1 a 1,2%
- 0 a 4% de pelo menos um agente dispersante, de preferência

0,05 a 2%

- 0 a 4% de pelo menos um agente regulador de viscosidade, de preferência 0,05 a 2%.

5 A quantidade de água a utilizar é determinada de maneira a obter um teor em matérias sólidas (extrato seco) que varia de 2 a 35%, de preferência de 2,5 a 25%, e melhor ainda 3 a 15%.

A preparação da composição de encolamento é efetuada da seguinte maneira:

10 a) realiza-se uma dispersão D das nanopartículas em água, de preferência na presença de um agente dispersante,

b) introduz-se os outros componentes do encolamento, a saber o agente filmogênico, o agente de acoplamento e os constituintes opcionais precitados, em água para formar uma emulsão E, e

c) mistura-se a dispersão D e a emulsão E.

15 Vantajosamente, as etapas a) e c) são efetuadas sob uma agitação suficiente para evitar a sedimentação das nanopartículas.

20 A dispersão de nanopartículas à base de um material em lâminas tais como a argila ou a boemita, pode ser obtida de diferentes maneiras, todas tendo como objetivo aumentar o nível de esfoliação do material.

De acordo com um primeiro modo de realização, as nanopartículas são introduzidas em água que contém um agente dispersante e a mistura é tratada em condições de cisalhamento grande, por exemplo em um dispositivo Ultraturax[®], e /ou submetida à ação de ultra-sons.

25 A título de indicação, uma boa dispersão das nanopartículas é obtida tratando-se a mistura em um Ultraturax[®] a uma velocidade de 3000 a 1000 rpm durante 5 a 30 minutos ou com ultra-sons a uma potência de 200 W e uma frequência de 20 kHz durante 15 a 120 minutos.

De preferência, um agente polimérico escolhido entre os

agentes filmogênicos precipitados é adicionado na mistura.

De maneira vantajosa, um agente de regulação da viscosidade é introduzido na mistura antes do tratamento, em especial quando se trata de cisalhar as nanopartículas.

5 De acordo com um segundo modo de realização, as nanopartículas são misturadas com granulados de um polímero termoplástico tal como um poliacetato de vinila, uma poliamida e um poliuretano, ou termoendurecível tal como uma resina epóxi, fenólica ou acrílica, e um poliuretano, e a mistura é introduzida em uma extrusora. Os extrudados são
10 em seguida colocados emulsão em um meio essencialmente aquoso nas condições conhecidas pelo profissional. Esse modo de realização se aplica também às nanopartículas sob a forma de esferas de sílica, a resina preferida sendo nesse caso uma resina epóxi ou acrílica.

Como mencionado precedentemente, a composição de
15 encolamento aquosa é colocada sobre os filamentos antes da reunião dos mesmos em fio(s) de base. A água é usualmente evacuada por secagem dos fios depois da coleta.

A invenção tem ainda como objeto um material compósito que associa pelo menos uma matéria orgânica e/ou inorgânica e fios de reforço, os
20 ditos fios sendo constituídos em totalidade ou em parte pelos fios de vidro revestidos da composição de encolamento precedentemente descrita. A matéria orgânica pode ser constituída por um ou vários polímeros termoplásticos ou termoendurecíveis, e a matéria inorgânica pode ser por exemplo uma matéria para fabricação de cimento.

25 A taxa de vidro dentro do material compósito está geralmente compreendida entre 5 e 60% em peso.

Os exemplos dados abaixo permitem ilustrar a invenção sem no entanto limitar a mesma.

Nesses exemplos, são avaliadas as propriedades do fio e dos

compósitos nas seguintes condições:

→ a perda no fogo do fio de vidro encolado é medida nas condições da norma ISO 1887. Ela é dada em%.

5 → a resistência à abrasão do fio é avaliada medindo-se para isso a quantidade de resíduos (sob a forma de fibrilas) formados fazendo-se passar 1 kg de fio (300 tex) proveniente de uma torta ou 3 kg de fio desenrolado a partir de uma mecha ou de um roving unido (1600 tex) em um sistema de alimentação composto por uma série de 4 ou 6 barras na velocidade de 200 m/min. A quantidade de resíduos é expressa em mg/100 g
10 de fio.

→ a tenacidade do fio é avaliada por medição da força de ruptura em tração nas condições da norma ISO 3341. Ela é expressa em N/tex.

15 → a aptidão do fio a ser impregnado por uma resina é medida nas seguintes condições: recorta-se 40 m de fio em segmentos de 30 cm de comprimento que são dispostos paralelamente sobre uma folha de Mylar®, coloca-se 20 g de uma resina constituída por 100 partes em peso de resina epóxi (PRIME® 20 LV comercializada por SP SYSTEMES) e 25 partes em peso de endurecedor (PRIME® 20 SLOW HARDENER comercializado por
20 SP SYSTEMES), coloca-se por cima uma folha de Mylar® e comprime-se o conjunto com o auxílio de um rolo. A placa obtida é aquecida a 105°C durante 2 horas.

Na placa, aprecia-se a qualidade da impregnação dos fios pela resina de maneira visual de acordo com uma cotação que varia de 1 = boa
25 impregnação: filamentos invisíveis a 5 = má impregnação: Numerosos fios brancos.

→ a tensão na ruptura do fio é medida depois de um tratamento de envelhecimento úmido dentro de um recinto saturado em vapor de água a 80°C.

→ a resistência ao envelhecimento úmido é avaliada em uma placa compósita de fios paralelos nas condições da norma ISO 9291, a resina utilizada sendo constituída por 100 partes em peso de resina epóxi (PRIME® 20 LV comercializada por SP SYSTEMES) e por 26 partes em peso de endurecedor (PRIME® 10 EXTRASLOW HARDENER comercializado por SP SYSTEMES). Os corpos de prova recortados na placa compósita são tratados durante 72 horas em água fervendo.

Nos corpos de prova, mede-se a tensão na ruptura em flexão 3 pontos no sentido transversal e calcula-se a tensão para um teor em vidro igual a 100%. As tensões são expressas em MPa.

→ o teste de fadiga é efetuado nas condições da norma NFT 51-120-4. A tensão aplicada sobre os corpos de prova é igual a 700 MPa. Determina-se o número máximo de ciclos antes da ruptura obtido para o melhor corpo de prova e a média do número de ciclos (calculada em 5 corpos de prova).

Nos exemplos, são utilizadas as seguintes matérias primas para a preparação das composições de encolamento:

- agentes filmogênicos
 - poliacetato de vinila: comercializado sob a referência “VINAMUL®”; teor em matérias sólidas: 52%
 - poliacetato de vinila; peso molecular = 50000: comercializado sob a referência “VINAMUL® 8852” pela empresa VINAMUL; teor em matérias sólidas: 55%
 - resina epóxi bisfenol A; comercializada sob a referência “EPIREZ® 3510 W60” pela empresa RESOLUTION; teor em matérias sólidas: 60%
 - mistura de resina epóxi bisfenol A e de 1-metóxi-2-propanol, comercializada sob a referência “NEOXIL® 962D” pela empresa DSM; teor em matérias sólidas: 40%

▪ mistura de resina epóxi bisfenol A (30,7% em peso), comercializada sob a referência “ARALDITE CY 207” pela empresa HUNTSMAN e de resina poliéster (10% em peso) comercializada sob a referência “NORSODYNE So56” pela empresa CRAY VALLEY; teor em
5 matérias sólidas: 64%

▪ resina epóxi, comercializada sob a referência “FILCO[®] 310” pela empresa COIM; teor em matérias sólidas: 52%

- agentes de acoplamento

10
▪ gama-metacriloxipropiltrietoxissilano, comercializado sob a referência “SILQUEST[®] A-174NT” pela empresa GE SILICONES; teor em matérias sólidas: 80%. O composto é previamente hidrolisado na presença de ácido acético

15
▪ gama-aminopropiltrietoxissilano, comercializado sob a referência “SILQUEST[®] A-110” pela empresa GE SILICONES; teor em matérias sólidas: 100%

▪ poliazimida sililada, comercializada sob a referência sob a referência “SILQUEST[®] A-1387” pela empresa GE SILICONES; teor em matérias sólidas: 50%

20
▪ gama-glucidoxipropiltrietoxissilano, comercializado sob a referência sob a referência “SILQUEST[®] A-1874” pela empresa GE SILICONES; teor em matérias sólidas: 100%

- nanopartículas

25
▪ argila (montmorilonita) modificada por troca iônica com um amônio quaternário, comercializada sob a referência “Dellite[®] 67G” pela empresa LAVIOSA CHIMICA MINERARIA; teor em matérias sólidas: 100%

▪ partículas compósitas de argila (montmorilonita) modificada por troca iônica com um amônio quaternário (comercializada sob a referência “Dellite[®] 67G” pela empresa LAVIOSA CHIMICA MINERARIA) e de

resina bisfenol A diglucidil éter (comercializada sob a referência “ARALDITE®) GY 250” pela empresas HUNTSMAN) em emulsão aquosa; teor em matérias sólidas: 50,4%, abaixo denominada Dellite® 67G + ARALDITE

5 ▪ argila (montmorilonita) modificada por troca iônica com um amônio quaternário (comercializada sob a referência “Dellite® 67G” pela empresa LAVIOSA CHIMICA MINERARIA) tratada em dispersão em PEG 300 com o N-estirilaminoetil-gama-aminopropil-trimetoxissilano (comercializado sob a referência “SILQUEST A-1128” pela empresa GE
10 SILICONES); teor em matérias sólidas: 100%, abaixo denominada Dellite® 67G + A-1128/PEG

 ▪ argila (montmorilonita) modificada por troca iônica com um amônio quaternário (comercializada sob a referência “Dellite® 67G” pela empresa LAVIOSA CHIMICA MINERARIA) tratada em dispersão em PEG
15 300 com o N-estirilaminoetil-gama-aminopropil-trimetoxissilano (comercializado sob a referência “SILQUEST A-1128” pela empresa GE SILICONES); teor em matérias sólidas: 100%, abaixo denominada Dellite® 67G + A-1128/PEG

 ▪ argila (montmorilonita), comercializada sob a referência
20 “Dellite® HPS pela empresa LAVIOSA CHIMICA MINERARIA; teor em matérias sólidas: 100%

 ▪ esferas de sílica em uma resina epóxi bisfenol-A comercializadas sob a referência “NANOPOX®” pela empresa HANSE CHEMIE, em dispersão aquosa; teor em matérias sólidas: 56%

25 ▪ boemita em plaquetas

 ➤ Boemita A: modificada por um aminossilano (comercializado sob a referência “SILQUEST A-1100” pela empresa GE SILICONES); 1% do peso das nanopartículas; teor em matérias sólidas: 100%

 ➤ Boemita B: modificada por um aminossilano

(comercializado sob a referência “SILQUEST A-1100” pela empresa GE SILICONES); 2% do peso das nanopartículas; teor em matérias sólidas: 100%

➤ Boemita C: modificada por um metacrilossilano (comercializado sob a referência “SILQUEST A-174” pela empresa GE SILICONES); 1% do peso das nanopartículas; teor em matérias sólidas: 100%

- plastificante

▪ mistura de dipropileno glicol dibenzoato e de dietileno glicol dibenzoato, comercializado sob a referência “K-Flex® 500” pela empresa EURAM; teor em matérias sólidas: 100%

10 ▪ álcoois graxos etoxilados, comercializados sob a referência “SETILON® KN” pela empresas COGNIS; teor em matérias sólidas: 57%

- agente de regulação da viscosidade

15 ▪ carboximetilcelulose, comercializada sob a referência “BLANOSE® 7HC” pela empresa HERCULES; teor em matérias sólidas: 100%

15 ▪ hidrooxietilcelulose, comercializada sob a referência “NATROSOL® 250 HBR” pela empresa AQUALON; teor em matérias sólidas: 100%

- agentes dispersantes e agentes lubrificantes

20 ▪ poliéter modificado por grupamentos poliacrilato, comercializado sob a referência “TEGO DISPERS® 750 W” pela empresa DEGUSSA; teor em matérias sólidas: 40%

25 ▪ dispersante polimérico, comercializado sob a referência “SOLSPERSE® 27000” pela empresa AVECIA; teor em matérias sólidas: 100%

25 ▪ alquilamido-amina, comercializada sob a referência “SODAMINA® P 45” pela empresa ARKEMA; teor em matérias sólidas: 100%

▪ alquilbenzeno, comercializado sob a referência “TORFIL®

LA4” pela empresa LAMBERTI; teor em matérias sólidas: 100%

- são de polietilenoimina, comercializado sob a referência “EMERY[®] 6760” pela empresa COGNIS; teor em matérias sólidas: 50%

- mistura de álcool etoxilado e de ésteres de glicerol, comercializada sob a referência “TEXLUBE[®] NI/CS2” pela empresa ACHITEX; teor em matérias sólidas: 100%

- óleo mineral, comercializado sob a referência “CIRRALUG[®] VT01” pela empresa PETRONAPHTTE; teor em matérias sólidas: 98%

- acetato de alquilamido-amina, comercializado sob a referência “CATIONIC SOFTENER FLAKES[®]” pela empresa GOLDSCHMIDT; teor em matérias sólidas: 100%

- agente anti-espuma

- poliéter, comercializado sob a referência “TEGO FIOAMEX[®] 830” pela empresa DEGUSSA; teor em matérias sólidas: 100%

EXEMPLOS 1 A 7

Esses exemplos ilustram fios de vidro de base revestidos com composições de encolamento que contêm nanopartículas de argila.

As composições de encolamento contêm as matérias primas que figuram na Tabela 1 (em% em peso).

A dispersão D é preparada nas seguintes condições:

- agitação até a homogeneização (exemplo 1)

- agitação mecânica durante 1 hora e depois tratamento com Ultraturax[®] a 9000 rpm durante 5 minutos (exemplos 2, 6 e 7)

- homogeneização dos constituintes, tratamento com ultra-sons durante 30 minutos e tratamento com Ultraturax[®] a 9000 rpm durante 5 minutos (exemplos 3 a 5).

No exemplo 7, as partículas de argila são colocadas em contato com o 1,4-butanodiol durante 3 horas antes de ser colocadas em dispersão nas condições precitadas.

As composições de encolamento são colocadas sobre filamentos de vidro E de 13 μm de diâmetro antes da reunião dos mesmos em um fio único que é bobinado em torta.

As características do fio obtido são dadas na tabela 1.

5 O encolamento do exemplo 1 é adaptado para a obtenção de SMC onde a quantidade de resíduos é um critério importante para a execução do produto. Em relação ao exemplo 1 de referência que não contém nanopartículas, os fios dos exemplos 2 a 7 de acordo com a invenção apresentam uma melhor resistência à abrasão dada por uma quantidade de
10 resíduos nitidamente menor.

A resistência à abrasão depende da quantidade de nanopartículas no encolamento: os fios dos exemplos 2 e 3 apresentam uma quantidade de resíduos menor do que os exemplos 4 a 7.

Tabela1

	EX 1 (comparativo)	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Dispersão D	-	0,85	0,50	0,42	0,42	0,42	0,42
Dellite® 67G	-	-	0,50	-	-	-	-
Dellite® HPS	-	-	0,17	0,08	0,08	0,08	0,08
TEGO DISPERS® 750	-	0,05	-	0,05	0,05	0,05	0,05
TEGO FOAMEX® 830	-	0,68	-	-	-	-	-
SOLSPERSE® 27000	-	6,92	6,92	6,92	6,92	6,92	6,92
VINAMUL® 8828	6,92	-	-	-	-	-	1,5
1,4-butanodiol	-	-	-	-	-	-	-
Emulsão E	-	-	-	-	-	-	-
SILQUEST® A-174	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
SILQUEST® A-1100	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
BLANOSE® 7HC	-	0,19	-	0,14	0,14	0,10	0,10
VINAMUL® 8852	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58
K-FLEX® 500	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
FILCO® 310	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
TORFIL® LA4	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3
EMERY® 6760	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
Água qsp 100	-	-	-	-	-	-	-
Propriedades do fio	-	-	-	-	-	-	-
Massa linear (tex)	292	258	278	275	289	290	284
Perda no fogo (%)	1,60	1,68	1,37	1,55	1,36	1,62	1,75
Resíduos (mg/100 g)	158	5	18	30	33	43	32

EXEMPLOS 8 A 10

Esses exemplos ilustram fios de vidro unidos revestidos com composições de encolamento que contêm nanopartículas de argila.

As composições de encolamento contêm as matérias primas que figuram na Tabela 2 (em% em peso em relação ao volume total).

A dispersão D é tratada nas seguintes condições:

- agitação mecânica durante 1 hora e depois tratamento com Ultraturax® a 9000 rpm durante 5 minutos (exemplos 8 e 9)

- agitação até homogeneização (exemplo 10)

As composições de encolamento são colocadas sobre filamentos de vidro E de 16 µm de diâmetro antes da reunião dos mesmos em 4 fios de massa linear de 100 tex bobinados em torta sobre um único suporte. Os fios são em seguida extraídos de 4 tortas e reunidos em um fio único (1600 tex) que é bobinado sob a forma de uma mecha.

As características do fio obtido são dadas na tabela 2.

TABELA 2

	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10 (comparativo)
Dispersão D			
Dellite® 67G	0,4	-	-
Dellite° HPS	-	0,4	-
TEGO DISPERS® 750 W	0,12	0,12	-
TEGO FOAMEX® 830	0,05	0,05	-
VINAMUL° 8828	6,92	6,92	6,92
Emulsão E			
SILQUEST® A-174	0,29	0,29	0,29
SILQUEST® A-1100	0,19	0,19	0,19
BLANOSE° 7HC	0,14	0,14	0,14
VINAMUL® 8852	3,45	3,45	3,45
K-FLEX® 500	0,25	0,25	0,25
FILCO® 310	2,4	2,4	2,4
TORF I L° LA4	0,3	0,3	-
Água qsp 100			
Propriedades			
Perda no fogo fio de base (%)	1,71	1,82	1,80
Resíduos mecha (mg/100 g)	27	57	123

A resistência à abrasão dos fios dos exemplos 8 e 9 de acordo com a invenção tendo sofrido etapas suplementares de união é maior do que para o fio de referência (exemplo 10).

EXEMPLOS 11 A 17

5 Esses exemplos ilustram fios de vidro de base revestidos com composições de encolamento que contêm nanopartículas de argila ou de sílica.

As composições de encolamento contêm as matérias primas que figuram na Tabela 3 (em% em peso em relação ao volume total).

10 A dispersão D é tratada nas seguintes condições:

- agitação mecânica durante 1 hora e depois tratamento com Ultraturax[®] a 5000 rpm durante 5 minutos (exemplos 11 a 13)
- agitação mecânica forte durante 1 hora (exemplos 14 e 15)
- nenhuma agitação (exemplos 17 e 18).

15 As composições de encolamento são colocadas sobre filamentos de vidro E de 16 µm de diâmetro antes da reunião dos mesmos em um fio único que é bobinado em torta.

Os fios de vidro dos exemplos 11 a 15 de acordo com a invenção apresentam uma excelente resistência à abrasão comparativamente aos fios de referência (exemplos 16 e 17): esses últimos são rompidos no teste com 6 barras e dão uma quantidade de resíduos maior do que os fios da invenção no teste com 4 barras.

20 A tenacidade dos fios dos exemplos 11 a 15 é equivalente àquela dos fios dos exemplos 16 e 17 comparativos. As variações da
25 tenacidade observadas estão ligadas a modificações da integridade do fio pelas nanopartículas.

TABELA 3

	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16 (comparativo)	Ex. 17 (comparativo)
Dispersão D							
Dellite® 67G	0,24	-	-	-	-	-	-
Dellite® 67G + A-1128/eau	-	0,24	-	-	-	-	-
Dellite® 67G + A-1128/PEG	-	-	0,24	-	-	-	-
Dellite® 67G + ARALDITE	-	-	-	2,5	-	-	-
NANOPDX®	-	-	-	-	6,4	-	-
TEGO FOAMEX® 830	0,05	-	-	-	-	-	-
EPIREZ® 3510 W 60	4,0	4,0	4,0	1,7	-	4,0	4,0
Emulsão E							
SILQUEST® A-174	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
SILQUEST® A-1387	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
NATROSOL® 250 HBR	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	-
NEOXIL® 962D	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
SETILON® KN	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TEXLUBE® NICS2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Água qsp 100							
Propriedades do fio							
Massa linear (tex)	292	279	294	297	277	292	286
Perda no fogo (%)	1,23	0,73	0,68	0,75	0,79	1,01	0,69
Tenacidade (N/tex)	0,49	0,52	0,51	0,47	0,61	0,56	0,62
Resíduos (mg/100g) – 6 barras	28	24	25	36	18	fio rompido	fio rompido
Resíduos (mg/100g) – 4 barras	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	54	58
Impregnação	2	2	1	3	1	n. d.	4

n.d.: não determinado

EXEMPLOS 18 A 21

Esses exemplos ilustram fios de vidro de base revestidos com composições de encolamento que contêm nanopartículas de boemita.

As composições de encolamento contêm as matérias primas que figuram na Tabela 4 (em% em peso em relação ao volume total).

A dispersão D é preparada nas seguintes condições:

- nenhuma agitação (exemplo 18)
- tratamento com Ultraturax® a 5000 rpm durante 5 minutos

(exemplos 19 a 21). A dispersão é um gel.

As composições de encolamento são colocadas sobre filamentos de vidro E de 16 µm de diâmetro antes da reunião dos mesmos em um fio único que é bobinado em torta.

TABELA 4

	Ex. 18 (comparativo)	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21
Dispersão D				
Boemita A	-	0,56	-	-
Boemita B	-	-	0,56	-
Boemita C	-	-	-	0,56
EPIREZ® 3510 W 60	2,92	2,92	2,92	2,92
Emulsão E				
SILQUEST® A-174	0,39	0,39	0,39	0,39
SILQUEST® A-1387	0,20	0,20	0,20	0,20
SILQUEST® A-187	0,28	0,28	0,28	0,28
NEOXIL® 962D	1,75	1,75	1,75	1,75
SETILON® KN	0,18	0,18	0,18	0,18
CIRRALUG® VT01	0,51	0,51	0,51	0,51
TEXLUBE® NI/CS2	1,25	1,25	1,25	1,25
Água qsp 100				
Propriedades do fio				
Massa linear (tex)	577	613	585	576
Perda no fogo (%)	0,54	0,53	0,56	0,60
Tenacidade (N/tex)	0,46	0,42	0,46	0,47
Resíduos (mg/100g)	traço	traço	15	6

É observado que a introdução das nanopartículas na composição de encolamento não degrada os desempenhos do fio: a tenacidade

é equivalente ao fio de referência do exemplo 18 e a resistência à abrasão, ainda que maior para os exemplos 20 e 21, é aceitável.

A partir dos fios dos exemplos 18 a 20, são realizadas placas compósitas de fios paralelos impregnados pela resina epóxi tais como definidas mais acima e mede-se a resistência do envelhecimento úmido dessas placas. Os resultados são dados na tabela 5 seguinte:

TABELA 5

	Ex. 18 (comparativo)	Ex. 19	Ex. 20
Teste de envelhecimento úmido			
Tensão sentido transversal (MPa)			
Inicial	56,40	68,10	70,00
Depois de envelhecimento	46,50	48,60	49,30
Tensão 100% vidro (Mpa)			
Inicial	1996,55	1958,13	1994,16
Depois de envelhecimento	1638,42	1630,96	1595,33
Teste de fadiga			
Número máximo de ciclos	659538	1410986	771416
	(-)	(+114%)	(+17%)
Média (número de ciclos)	411732	649532	501937
	(-)	(+ 57%)	(+ 22%)

Os fios de acordo com a invenção apresentam uma melhoria significativa dos desempenhos em envelhecimento úmido e em fadiga. Em especial, o exemplo 19 apresenta um ganho de 114% do número máximo de ciclos e de 57% do número médio de ciclos antes da ruptura do corpo de prova.

EXEMPLOS 22 A 27

Esses exemplos ilustram fios de vidro de base revestidos com composições de encolamento que contêm nanopartículas de boemita.

As composições de encolamento contêm as matérias primas que figuram na Tabela 6 (em% em peso em relação ao volume total).

A dispersão D é preparada nas seguintes condições:

- agitação mecânica durante 20 minutos (exemplo 2)
- agitação mecânica durante 20 minutos, e depois tratamento

com Ultraturax® a 5000 rpm durante 30 minutos (exemplos 23 a 25).

As composições de encolamento são colocadas sobre filamentos de vidro E de 13 µm de diâmetro antes da reunião dos mesmos em um fio único que é bobinado em torta.

5

TABELA 6

	Ex. 22 (comp.)	Ex. 23	Ex. 24	Ex. 25
Dispersão D				
Boemita A	-	0,34	-	-
Boemita B Boemita C	-		0,34	-
SODAMINCP 45	-	-	-	0,34
Emulsão E	0,07	0,07	0,07	0,07
SILQUEST® A-174				
SILQUEST® A-1387	0,21	0,21	0,21	0,21
CATIONIC SOFTENER FLAKES®	0,28	0,28	0,28	0,28
ETS4®	0,11	0,11	0,11	0,11
Água qsp 100	5,04	5,04	5,04	5,04
Propriedades do fio				
Massa linear (tex)	176	187	196	198
Perda no fogo (%)	0,73	0,75	0,72	0,43
Tenacidade (N/tex)	0,62	0,55	0,58	0,60
Resíduos (mg/100g)	39	O	O	O
Envelhecimento				
Tensão 0 dia (Mpa)	1597	1501	1443	1549
Tensa 14 dias (Mpa)	634	698	1095	946
	-	(+ 11,0%)	(+ 72,7)	(+ 49,2)

A resistência à abrasão dos fios dos exemplos 23 a 25 medida pela quantidade de resíduos formada é muito superior àquela devida ao fio do exemplo 22 dado a título de comparação para uma tenacidade equivalente.

10 A tensão na ruptura desses fios é da mesma ordem de grandeza que o exemplo comparativo 22 no estado inicial e melhorada depois de 14 dias de envelhecimento (ganho de 11 a 72,7%).

REIVINDICAÇÕES

1. Fio de vidro revestido com uma composição de encolamento que compreende (em% em peso):

- 25 a 90% de pelo menos um agente filmogênico
- 5 - 3 a 25% de pelo menos um agente de acoplamento
- 2 a 18% de nanopartículas.

2. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente filmogênico é escolhido entre os poliacetatos de vinila, os poliésteres, os epóxi, os poliacrílicos, os poliuretanos, as
10 poliamidas, os polímeros celulósicos e as misturas desses compostos.

3. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o agente filmogênico é escolhido entre os poliacetatos de vinila, os epóxi, as misturas que contêm pelo menos um epóxi e pelo menos um poliéster, e os poliuretanos.

15 4. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o agente filmogênico representa 50 a 90% em peso da composição de encolamento.

5. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento é escolhido entre os
20 compostos hidrolisáveis que pertencem ao grupo constituído pelos silanos, pelos siloxanos, pelos titanatos, pelos zirconatos e pelas misturas desses compostos.

6. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento é um silano.

25 7. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o agente de acoplamento representa 5 a 18% em peso da composição de encolamento.

8. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas são compostas em mais de

30% em peso por uma matéria mineral,, de preferência mais de 40%, e melhor ainda mais de 45%.

9. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas são à base de argila, de boemita ou de sílica.

10. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas são tratadas por um agente que ajuda a desacelerar a difusão da água, de preferência um agente hidrofóbico.

11. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o agente é um composto de fórmula R_aXY_{4-a} na qual:

R representa um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarbonado que contém 1 a 40 átomos de carbono, o dito radical podendo ser linear, ramificado ou cíclico, saturado ou insaturado, podendo conter um ou vários heteroátomos O ou N ou ser substituído por um ou vários grupos amino, ácido carboxílico, epóxi ou amido, e os grupamentos R sendo idênticos ou diferentes,

X representa Si, Zr ou Ti,

Y é um grupo alcóxi tal como um alcóxi que contém 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente que contém um ou vários heteroátomos O ou N, ou um halogênio de preferência Cl,

a é igual a 1, 2 ou 3.

12. Fio de vidro de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o composto é um organossilano, de preferência que contém dois ou três grupos alcóxi.

13. Fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas representam 2,5 a 15% em peso da composição de encolamento, de preferência 4 a 14%.

14. Composição de encolamento aquosa para fio de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que ela compreende:

- 5 - 1,5 a 15% de pelo menos um agente filmogênico, de preferência 2,5 a 10%
- 0,15 a 4% de pelo menos um agente de acoplamento, de preferência 0,25 a 2,5%
- 0,1 a 4% de nanopartículas, de preferência 0,15 a 2%
- 10 - 0 a 2% de pelo menos um agente lubrificante, de preferência 0,1 a 1,2%
- 0 a 4% de pelo menos um agente dispersante, de preferência 0,05 a 2%
- 0 a 4% de pelo menos um agente regulador de viscosidade, de preferência 0,05 a 2%.

15 15. Composição de encolamento de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que ela apresenta um teor em matérias sólidas (extrato seco) que varia de 2 a 35%, de preferência de 2,5 a 25%, e melhor ainda 3 a 15%.

20 16. Processo de preparação de uma composição de encolamento de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que ele compreende as seguintes etapas:

- a) realiza-se uma dispersão D das nanopartículas em água, de preferência na presença de um agente dispersante,
- b) introduz-se os outros componentes do encolamento, a saber
- 25 o agente filmogênico, o agente de acoplamento e os constituintes opcionais precitados, em água para formar uma emulsão E, e
- mistura-se a dispersão D e a emulsão E.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a dispersão da etapa a) é efetuada em condições de

cisalhamento grande, por exemplo em um dispositivo Ultraturax[®] e/ou de ultra-sons.

18. Compósito compreendendo pelo menos uma matéria orgânica e/ou inorgânica e fios de vidro de reforço, caracterizado pelo dato de
5 que os ditos fios são constituídos em totalidade ou em parte por fios de vidro de acordo com uma das reivindicações 1 a 13.

19. Compósito de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que ele contém 5 a 60% em peso de vidro.

RESUMO

“FIO DE VIDRO REVESTIDO COM UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO, COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO AQUOSA PARA FIO DE VIDRO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ENCOLAMENTO E COMPÓSITO COMPREENDENDO PELO MENOS UMA MATÉRIA ORGÂNICA E/OU INORGÂNICA E FIOS DE VIDRO DE REFORÇO”

A invenção se refere a fios de vidro revestidos com uma composição de encolamento que compreende (em% em peso): - 25 a 90% de pelo menos um agente filmogênico - 3 a 25% de pelo menos um agente de acoplamento - 2 a 18% de nanopartículas. Ela também se refere a uma composição de encolamento própria para revestir os ditos fios, a seu processo de obtenção e aos compósitos que incorporam tais fios. Os fios de vidro da invenção apresentam uma resistência elevada ao envelhecimento em meio úmido.