



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 03 C 25/02
C 08 K 9/04
C 08 J 5/08
C 08 L 23/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪ **642 034**

⑳ Numéro de la demande: 12903/78

⑦③ Titulaire(s):
PPG Industries, Inc., Pittsburgh/PA (US)

㉒ Date de dépôt: 19.12.1978

③⑩ Priorité(s): 14.08.1978 US 933237

⑦② Inventeur(s):
Chester Stanley Temple, McKees Rocks/PA (US)

㉔ Brevet délivré le: 30.03.1984

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.03.1984

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **Bobinage de fibres de verre porteuses d'un apprêt compatible avec les polyoléfinés et de bonne conservation.**

⑤⑦ L'apprêt est composé d'un agent de couplage, d'un stabilisateur, d'un lubrifiant, d'un polymère formateur de film non réticulé, et d'un polymère formateur de film réticulé par réaction spontanée. Les fibres apprêtées sont utilisées pour le renforcement de polymères polyoléfiniques.

REVENDEICATIONS

1. Bobinage de fibres de verre imprégnées avec un apprêt consistant en un agent de couplage, un stabilisateur, un lubrifiant, un polymère formateur de film non réticulé et un polymère formateur de film réticulé.

2. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de couplage est choisi dans le groupe des silanes et des siloxanes.

3. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de couplage est un aminosilane.

4. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit stabilisateur consiste en un mono- ou diacide choisi dans le groupe des acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et des anhydrides correspondants.

5. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le stabilisateur contient de l'acide cisbutènedioïque.

6. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit lubrifiant contient une émulsion d'un polypropylène chimiquement modifié.

7. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit apprêt comprend, en poids, 2 à 18% d'agent de couplage, 1 à 9% de stabilisateur, 30 à 80% de lubrifiant, 5 à 40% d'agent formateur de film non réticulé et 10 à 50% d'agent formateur de film réticulé.

8. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le lubrifiant comprend du polypropylène amorphe maléiqué.

9. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film non réticulé est choisi dans le groupe des époxy polymères, des polyesters, des polyuréthanes, des polymères acryliques et des mélanges de ceux-ci.

10. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film non réticulé est un homopolymère de l'acétate de vinyle.

11. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film réticulé est choisi dans le groupe des époxy polymères, des polyesters, des polyuréthanes, des polymères acryliques et des copolymères, et des mélanges de ceux-ci.

12. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère formateur de film réticulé est un copolymère de l'acétate de vinyle.

13. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'apprêt renferme du γ -aminopropyltriéthoxysilane comme agent de couplage, de l'acide cisbutènedioïque comme stabilisateur, du polypropylène amorphe maléiqué comme lubrifiant, un homopolymère d'acétate de vinyle comme polymère formateur de film non réticulé et un copolymère acétate de vinyle/méthylolacrylamide comme polymère formateur de film réticulé.

14. Bobinage selon la revendication 13, caractérisé par le fait que ledit apprêt forme environ 0,6% en poids des fibres apprêtées.

15. Bobinage selon la revendication 14, caractérisé par le fait que ledit apprêt contient, en poids, environ 6% dudit silane, environ 3% dudit acide cisbutènedioïque, environ 60% dudit polypropylène amorphe maléiqué, environ 9% dudit homopolymère de l'acétate de vinyle, et environ 22 parties dudit copolymère acétate de vinyle/méthylolacrylamide.

16. Bobinage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit stabilisateur contient de l'anhydride himique.

17. Procédé de fabrication d'un article composite, caractérisé par l'union d'un polymère oléfinique et de fibres de verre apprêtées, par l'application d'une pression; lesdites fibres de verre apprêtées étant imprégnées avec un apprêt composé d'un agent de couplage, d'un lubrifiant, d'un polymère non réticulé et d'un polymère réticulé.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que lesdites fibres de verre sont sous forme de nappe.

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit polymère polyoléfinique est choisi dans le groupe formé du po-

lyéthylène, du polypropylène, du 5-méthylpentène et des mélanges de ceux-ci.

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que lesdites fibres de verre forment 10 à 60% en poids dudit article.

21. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit agent de couplage est choisi dans le groupe des silanes et des siloxanes.

22. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'agent de couplage est un aminosilane.

23. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le stabilisateur est composé d'un mono- ou diacide choisi dans le groupe des acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et des anhydrides correspondants.

24. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit stabilisateur est composé d'acide cisbutènedioïque.

25. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit lubrifiant consiste en une émulsion d'un polypropylène chimiquement modifié.

26. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit apprêt contient, en poids, entre 2 et 18% d'agent de couplage, entre 1 et 9% de stabilisateur, entre 30 et 80% de lubrifiant, entre 5 et 40 parties d'agent formateur de film non réticulé et 10 et 50 parties d'agent formateur de film réticulé.

27. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit lubrifiant comprend du polypropylène amorphe améliqué.

28. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film non réticulé est un membre du groupe composé des époxy polymères, des polyesters, des polymères acryliques et des copolymères, et des mélanges de ceux-ci.

29. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film non réticulé est un homopolymère de l'acétate de vinyle.

30. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film réticulé est choisi dans le groupe formé par les époxy polymères, les polyesters, les polymères acryliques et les copolymères, et les mélanges de ceux-ci.

31. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit polymère formateur de film réticulé est un copolymère de l'acétate de vinyle.

32. Article composite obtenu conformément au procédé selon l'une des revendications 17 à 31.

L'invention décrite ici se rapporte au traitement des fibres de verre, et plus particulièrement au traitement des fibres de verre pendant ou après un apprêtage aqueux qui prépare les fibres pour leur liaison avec des polyoléfines, avec pour but de renforcer les matériaux de polyoléfines, ledit apprêt ayant une conservation de longue durée, qui peuvent être utilisés pour des matériaux préfabriqués.

Il est connu que les fibres de verre sous forme de brins continus, de fibres ou de nappes peuvent être utilisées avec succès pour renforcer les polyoléfines, et il est connu que, sans un couplage efficace entre le verre et la polyoléfine, l'adhésion entre les deux sera faible et une séparation se produira sous les efforts de traction ou de cisaillement. Il est d'autre part connu que l'affinité du verre pour l'eau aggrave la faiblesse de la liaison quand le verre est lié aux polyoléfines de manière inadéquate.

Un procédé de fabrication a été révélé, procédé qui permet de lier le verre aux oléfines inférieures qui sont essentiellement des plastiques cristallins formés à partir de monomères qui ont trois atomes de carbone ou plus. Comme publié dans le brevet US N° 3013915, colonne 2, lignes 38-46, la liaison du verre aux polyoléfines peut être améliorée en nettoyant la surface du verre, en appliquant un agent de couplage, en traitant avec un agent chimique qui est une source de radicaux déshydrogénants ou oxydants, mettant en contact le

verre et les polyoléfines, puis en unissant par fusion, en chauffant la polyoléfine au-dessus de son point de fusion, pour réaliser l'assemblage. A la colonne 4, lignes 16-19, la publication donne la préférence à des sources de radicaux ayant un bas point de décomposition, en dessous de 82° C (180° F) et, à la colonne 4, lignes 69-71, le brevet US N° 3849148 propose une méthode d'apprêtage de fibres de verre avec un apprêt aqueux contenant un agent de couplage, un peroxyde organique stable à la chaleur, un surfactif non ionique et un lubrifiant. Ce procédé a donné avec succès une certaine capacité de conservation aux fibres apprêtées, mais n'a pas donné de résultats pour une conservation de longue durée et, d'autre part, la possibilité d'une dégradation à haute température subsiste.

Le brevet US N° 3882068 révèle une composition d'apprêt pour les fibres de verre dans plusieurs systèmes de résines plastiques, dans lequel on trouve un agent de couplage et une émulsion de polyoléfines.

Le brevet US N° 3437550 révèle une méthode de renforcement de la liaison entre les fibres de verre et les polyoléfines par traitement de la fibre avec une matrice de polypropylène cristallin. Les modificateurs de choix de la publication sont l'anhydride maléique et l'acide acrylique.

Le brevet US N° 3883333 révèle une méthode et un appareil pour fabriquer un tapis continu de fibres de verre apprêtées qui sont aptes à être liées aux polyoléfines. Le procédé et l'appareil, bien qu'étant en continu, nécessitent une mise en conservation des fibres immédiatement après leur formation.

Alors que les procédés et compositions ci-dessus sont utiles, le besoin de trouver un apprêt reste, apprêt qui augmente la liaison des polyoléfines aux fibres de verre. De plus, il reste le besoin de trouver un apprêt pour fibres de verre qui permettra la fabrication de matériaux composés de fibres de verre apprêtées qui puissent être conservés indéfiniment avant leur emploi.

Les apprêts efficaces qui contiennent des peroxydes ont une durée de conservation limitée et sont très sensibles aux hautes températures pendant le séchage et l'entreposage des fibres, ce qui peut provoquer une dégradation prématurée des peroxydes, réduisant ainsi l'efficacité de l'apprêt à lier les fibres de verre à la matrice de polypropylène.

Le but de cette invention est de surmonter les désavantages présentés par les précédentes méthodes et compositions, grâce à un apprêt de liaison entre la polyoléfine et les fibres de verre continues qui soit stable durant l'entreposage et qui ne soit pas dégradé par la chaleur lors du séchage.

Ces buts de l'invention sont réalisés par l'application d'un apprêt formé d'un agent de couplage, d'un stabilisateur, d'un lubrifiant, d'un polymère formateur de film non réticulé et d'un polymère formateur de film réticulé sur la fibre de verre.

Le fil apprêté est enroulé en un bobinage pour être utilisé ultérieurement dans le renforcement de produits en polypropylènes.

Un bobinage préféré de cette invention est obtenu au moyen d'un apprêt aqueux formé d'un agent de couplage, le γ -aminopropyltriéthoxysilane, d'un stabilisateur consistant en l'acide cisbutènedioïque, d'un lubrifiant qui est une émulsion de polypropylène amorphe maléique, d'un agent de formation de film non réticulé qui est un homopolymère de l'acétate de vinyle et d'un copolymère d'acétate de vinyle et de N-méthylolacrylamide, réagissant spontanément, qui est appliqué à la fibre de verre de telle sorte qu'il imprègne le fil et augmente sa capacité de renforcer les articles en polypropylènes. Le fil, après avoir été enroulé en un ensemble et séché pour éliminer le support aqueux, peut être déroulé de l'ensemble et tissé en un tapis qui est mis en contact avec une feuille de polypropylène; puis, sous l'action de la chaleur et de pressions, on confectionne un article renforcé de fibres.

L'utilisation du système d'apprêt de cette invention offre de nombreux avantages sur les procédés précédents. L'emploi d'un apprêt qui est stable à l'entreposage, sans limitation de durée, augmente les capacités de production car il permet l'entreposage et la distribution de bobinages, de fibres de verre apprêtées. Avant cette

invention, il était nécessaire d'utiliser la fibre apprêtée peu de temps après ou immédiatement après la formation du tapis servant à la confection d'articles composites. De plus, le séchage de la fibre apprêtée était difficile du fait que la température était limitée pour ne pas décomposer les peroxydes, éléments importants de l'apprêt. Par l'utilisation de ce système, il est possible de faire des bobinages formés de fibres de verre apprêtées en un endroit central. Ceux-ci peuvent alors être envoyés, sans limitation de température et d'atmosphère durant le transport, vers des points éloignés où ils seront convertis en articles de polyoléfines renforcées de fibres de verre. Cela représente une amélioration considérable du fait que la fabrication du fil en fibres de verre n'a plus besoin d'être effectuée au même endroit que les articles de polyoléfines renforcées de fibres de verre. On peut donc voir que, bien que les ingrédients aient été utilisés dans d'autres apprêts, la combinaison présentée permet d'obtenir de nombreux avantages qui sont absents des systèmes précédents.

N'importe quel verre convenant au renforcement et à l'étirage en fibres peut être traité selon cette invention. Les verres chaux-potasse et les borosilicates de type E conviennent particulièrement bien à ces procédés.

La fibre de verre du bobinage selon cette invention peut être produite selon les enseignements du brevet US N° 2133238. Les fils de fibres de verre sont composés d'une multitude de fins filaments de verre qui sont étirés à grand débit à partir de cônes de verre fondu situés à l'entrée de petits orifices dans un manchon. Pendant la formation, les filaments sont recouverts avec l'apprêt aqueux préparé selon la description ci-dessous. L'enrobage des filaments se produit pendant qu'ils se déplacent à une vitesse de l'ordre de 305 à 6000 m/min (1000 à 20 000 ft/min). Le revêtement se produit à proximité immédiate du manchon chaud et du four dans lequel le verre est fondu, le fil de fibres de verre se déplaçant peu jusqu'au ramassage. Après que les fils ont été apprêtés, ils peuvent être séchés de façon à éliminer l'humidité résiduelle qui reste sur les fils. L'apprêt aqueux qui imprègne et recouvre le fil de fibres de verre est composé d'un agent de couplage, d'un stabilisateur, d'un lubrifiant, d'un agent formant un film non réticulé et d'un agent formant un film réticulé par réaction spontanée. L'agent de couplage peut être n'importe quel composé adhésif à l'interface, qui sert à lier les fibres de verre au polymère polyoléfinique. Parmi les agents de couplage typiques utilisés pour joindre le fil de fibres de verre et les polymères, on trouve les sels métalliques des acides forts de métaux tels que le chlorure de chrome basique et le sulfure de chrome basique, qui possèdent un ion métallique trivalent choisi dans le groupe des métaux suivants: chrome, cobalt, nickel, cuivre et plomb, et qui ont au moins un groupe hydroxyle lié au métal et au moins un anion provenant d'un acide fort minéral, lié au métal; des complexes de type Werner dans lesquels on trouve un atome métallique trivalent central, tel que le chrome, qui est lié par coordination à un acide organique tel que l'acide méthacrylique, par exemple le complexe du chlorure chromique de l'acide méthacrylique et d'autres agents de couplage de type Werner contenant les groupes vinyle, alkyle, amine, époxy, mercapto, thioalkyle et phénol. Les agents de couplage appartenant au groupe des silanes et des siloxanes sont appropriés à cette invention.

Des exemples typiques de ces agents de couplage consistent en des composés de silanes hydrolysables ou qui contiennent les groupes vinyle, allyle, β -chloropropyle, phényle, thioalkyle, thioalkaryle, aminoalkyle, méthacrylate, époxy et mercapto, leurs produits d'hydrolyse, et en les polymères des produits d'hydrolyse et les mélanges de n'importe lesquels d'entre eux.

Un agent de couplage de choix est le γ -aminopropyltriéthoxysilane, et on a découvert que ce produit crée un excellent couplage entre le fil de fibres de verre et les polymères polyoléfiniques, cela à basse concentration et avec une bonne stabilité.

N'importe quel stabilisateur peut être choisi, s'il agit comme agent de couplage secondaire, pour améliorer la stabilité du système d'apprêt, aider à la réticulation, améliorer l'interface entre l'agent de couplage et la fibre, et aider à l'action du silane lors du couplage.

Des stabilisateurs typiques convenant à l'apprêt de cette invention sont les acides éthyléniques insaturés mono- ou dicarboxyliques ou leurs anhydrides. Des exemples d'acides ou d'anhydrides incluent les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, mésoaconique, les anhydrides himique, maléique, itaconique et citraconique, et des mélanges de ceux-ci.

Un stabilisateur préférentiel est l'acide maléique (cisbutènedioïque) qui donne un système stable et améliore l'action de couplage du silane.

N'importe quel produit agissant comme lubrifiant dans la formation du film et aidant au couplage peut être utilisé comme lubrifiant dans cette invention. Des lubrifiants appropriés sont les propylènes chimiquement modifiés. Les polypropylènes maléiqués ou acryliques sont préférés du fait qu'ils produisent une fibre apprêtée ayant de bonnes propriétés d'entreposage et de transformation ultérieure.

Le polymère formateur de film non réticulé, dans l'apprêt de cette invention, a pour but d'assurer l'intégrité du fil de fibres de verre au cours des opérations. Le polymère non réticulant fournit à l'apprêt le niveau nécessaire de plasticité, de manière que la fibre apprêtée ait une durée d'entreposage prolongée et permette aussi de tisser un tapis de fibres apprêtées. D'une manière générale, le polymère non réticulant est un homopolymère ou un mélange d'homopolymères qui ne se réticulent pas dans les conditions de l'apprêtage et du façonnage auxquelles la fibre est soumise pendant le séchage de l'apprêt et pendant le façonnage avec un homopolymère oléfinique tel que le polypropylène. Des polymères typiques qui forment des films non réticulés et qui conviennent à cette invention incluent les époxydes, les polyesters, les polyuréthanes et les acryliques. Un produit formant un film non réticulé choisi de préférence est l'homopolymère de l'acétate de vinyle, car il est bon marché, ne se dégrade pas dans les températures utilisées pour cette formation, et assure une bonne intégrité au fil de fibres de verre.

Le polymère formateur de film réticulé peut être n'importe quel polymère ou copolymère qui contribue à la façon, à l'intégrité du fil (dureté), à la tenue du film à la finition, à la possibilité de le tisser, et qui est capable de se réticuler spontanément.

Ces polymères qui réagissent spontanément peuvent être définis comme des polymères ou des copolymères capables de se réticuler sans addition extérieure dans les conditions rencontrées pendant le séchage du paquet de fil apprêté. Des polymères typiques qui réagissent spontanément en se réticulant incluent les acétates vinyliques, les époxydes, les polyesters, les polyuréthanes et les polymères acryliques. Un polymère de choix est le copolymère acétate vinylique/N-méthylolacrylamide qui a l'avantage d'être compatible avec les polymères polyoléfiniques et particulièrement le polypropylène, d'être bon marché et d'être stable à la température de façonnage des polyoléfines.

Les fibres de verre apprêtées peuvent être formées, et on peut appliquer l'apprêt suivant les méthodes connues de formation et d'application.

Une méthode représentative de mise en forme des fibres et d'apprêtage est décrite à la fig. 2 du brevet US N° 3849148 qui est incorporé ici comme référence. Les filaments de fibres de verre émergent d'orifices situés sur un manchon chauffé électriquement. Ces fibres sont amincies et, au moyen d'un appareil d'étirement, ces filaments sont récoltés pour former un fil de fibres de verre fait de nombreuses fibres individuelles. L'apprêt est appliqué sur les fibres au moyen d'un applicateur traditionnel à embouchure ou à courroie. Des détails sur cet appareil peuvent être trouvés dans le brevet US N° 2728972. Les filaments sont refroidis par de l'air, ou mieux par de l'eau, après leur sortie du manchon. Les filaments sont collectés sous forme de faisceaux et sont ensuite menés sur un appareil d'étirement tel que décrit dans les brevets US N° 3292013 ou N° 3849148. Le fil ou les fils de fibres de verre, si les filaments ont été séparés en plusieurs brins à leur sortie du manchon, sont enroulés en un tube sur un mandrin tournant à une vitesse approximative de 7500 tr/min de façon à produire un déplacement linéaire du fil d'en-

viron 3600 à 4600 m/min (12 000 à 15 000 ft/min). Le fil de fibres de verre en paquet est alors séché. Cela est généralement effectué en cuisant les ensembles de fibres pendant assez longtemps et à une température suffisamment élevée pour éliminer toute l'eau résiduelle.

D'une manière générale, un traitement d'une durée de 11 h à 133°C (270°F) est suffisant dans le cas de cet apprêt. Après le séchage, les tubes peuvent être enlevés de leurs supports, ce qui donne un ensemble de fibres de verre façonné et apprêté. Ces ensembles peuvent être entreposés pratiquement indéfiniment après l'apprêtage de cette invention. Lorsqu'on désire façonner un article composite de polyoléfine à partir de ces ensembles, on s'arrange de façon à pouvoir tirer le fil et à former un tapis de fibres tel que décrit dans les brevets US N°s 3883333 ou 3664909. Le tapis est alors aiguilleté et combiné ou imprégné avec de la résine polyoléfinique, ou laminé avec des feuilles de polyoléfines, pour former des articles renforcés qui sont chauffés à une température d'environ 205 à 220°C (400 à 430°F), sous une pression d'environ 650 kg/cm² (9250 lb/in.²), pendant environ 5 à 20 min, pour lier les fibres de verre, apprêtées selon cette invention, à la polyoléfine.

Les articles faits à partir du tapis de fibres de verre et laminés avec la polyoléfine peuvent être emboutis ou moulés selon diverses méthodes, incluant celle décrite par le brevet US N° 3664909 incorporé ici comme référence, pour produire des produits laminés à base de polyoléfines qui peuvent servir à la fabrication de récipients ou d'autres articles de manière économique, ceux-ci possédant une grande résistance dans les utilisations à basse température.

Les agents de couplage peuvent être utilisés en quantité telle que l'on obtienne une bonne adhésion interfaciale entre la polyoléfine et les fibres de verre. Un agent de couplage à base de silane, à une concentration d'environ 0,2 à 18% en poids des parties solides de l'apprêt, a été reconnu comme approprié à cet effet.

Un pourcentage préférentiel d'agent de couplage à base de silane est d'environ 6% en poids des parties solides constituant l'apprêt, de façon à donner une adhésion maximale à un coût minimal.

Le lubrifiant peut être utilisé en quantité telle que l'on obtienne une bonne stabilité de l'apprêt. On a découvert qu'une quantité d'environ 30 à environ 80% en poids des parties solides de l'apprêt est appropriée à cet effet. On a découvert qu'une quantité de choix de polypropylène amorphe maléiqué d'environ 60% en poids des solides constituant l'apprêt est appropriée à l'obtention de bonnes caractéristiques de formation et de fabrication.

Le stabilisateur peut être utilisé en quantité telle que l'on obtienne une bonne liaison à l'interface entre les fibres de verre et le produit formant un film. On a découvert qu'une quantité de 1 à 9% en poids des parties solides de l'apprêt est appropriée à l'obtention de bonnes caractéristiques de formation et de fabrication.

Le stabilisateur peut être utilisé en quantité telle que l'on obtienne une bonne liaison à l'interface entre les fibres de verre et le produit formant un film. On a découvert qu'une quantité de 1 à 9% en poids des parties solides de l'apprêt est appropriée à cet effet. On a trouvé qu'une quantité de moitié de celle de l'agent de couplage à base de silane donne une bonne adhésion entre les agents de formation de film et les agents de couplage. Les matériaux formant un film non réticulé et les matériaux formant spontanément un film réticulé sont mélangés de façon à donner les propriétés de maniabilité désirées au fil de fibres de verre. Le polymère qui ne se réticule pas est de préférence un homopolymère de l'acétate de vinyle qui fournit à la fibre sa plasticité et dont l'emploi dépend des propriétés cassantes et de dureté de l'agent de formation spontanée de film réticulé. L'agent de formation spontanée de film réticulé assure l'intégrité du fil de fibres de verre, de façon qu'il ne se sépare pas en filaments durant les opérations de traitement ou de coupe.

Un domaine normal de concentration du polymère qui ne se réticule pas est d'environ 5 à 40% en poids des solides de l'apprêt. Une quantité appropriée de matériau formant spontanément un film réticulé est d'environ 10 à 50% en poids des solides formant l'apprêt. Une quantité de choix du matériau formant spontanément une réticulation serait d'environ 22% en poids des solides de l'émulsion

d'apprêt, de façon que la fibre ait une bonne intégrité. Une quantité de choix d'homopolymère d'acétate de vinyle non réticulant est d'environ 9% en poids des solides de l'émulsion de l'apprêt pour donner une maniabilité optimale. De manière générale, l'émulsion d'apprêt contient entre 80 et 95% d'eau. Dans l'emploi d'un applicateur à embouchure (kiss roll), on préfère une teneur de 83 à 93 parties en poids en eau dans la solution d'apprêt. Donc la quantité de solides dépend grandement du type d'applicateur utilisé.

Les ensembles de fibres apprêtées de cette invention peuvent être utilisés pour renforcer n'importe quel article en résine polymérisée. Cependant, ces fibres trouvent leur plus grande application dans le renforcement de polymères polyoléfiniques, y compris le polyéthylène et les polymères du 5-méthylpentène. Un polymère polyoléfinique de choix dans l'application des fils de fibres apprêtées est le polypropylène, étant donné que ce polymère se lie très bien à l'apprêt décrit ici, est relativement bon marché et donne de bonnes propriétés de solidité lorsqu'il est renforcé avec des fibres de verre. La proportion de polymère par rapport au verre peut être choisie de manière à donner à l'article fini les propriétés désirées.

De manière générale, un rapport d'environ 10 à 60% en poids de verre est approprié. Une proportion préférée d'environ 35 à 45% en poids de verre dans un article de polypropylène moulé est choisie de façon à donner un équilibre entre les coûts et les propriétés de solidité de la structure.

La quantité d'apprêt appliquée sur le verre peut être choisie de manière à donner au produit composite fini une bonne solidité structurelle, une bonne intégrité des fibres et une bonne maniabilité. Une quantité appropriée d'apprêt est d'environ 0,02 à 1% en poids de solide de l'apprêt rapporté au poids total du fil de verre apprêté. Un domaine de choix est d'environ 0,6% de manière à donner une bonne intégrité à la fibre et une bonne maniabilité.

Dans l'exemple suivant, qui illustre cette invention, les parts et pourcentages sont exprimés en poids si cela n'est pas précisé autrement.

Exemple

Ingrédients			
Fonctions	Composition chimique	Parts en poids de l'apprêt	Pour-cent des solides de l'apprêt
Agent de couplage	γ -aminopropyltriéthoxysilane (Union Carbide A-1100)	0,7	6
Stabilisateur	acide cisbutènedioïque	0,35	3
Lubrifiant	émulsion de polypropylène amorphe maléique 22% actif 10% surfactif et KOH 68% eau surfactif = phénol alkoxylé.	7,3	60
Agent de formation du film non réticulé	homopolymère d'acétate de vinyle sous forme d'émulsion; 54% de solides (National Starch Resyn 25-1031)	1,1	9

Exemple (suite)

Ingrédients			
Fonctions	Composition chimique	Parts en poids de l'apprêt	Pour-cent des solides de l'apprêt
Film réticulant	émulsion d'acétate de vinyle-N-méthylolacrylamide 52% de solides (National Starch Resyn 25-2828)	2,6	22
Eau		87,95	—

L'apprêt pour fibres de verre est préparé en ajoutant la plus grande partie de l'eau désionisée dans une cuve, puis en versant lentement le lubrifiant en agitant. Ensuite, on ajoute l'agent de couplage puis l'acide maléique sous agitation continue. Après l'addition de l'acide maléique, on brasse pendant 20 min pour effectuer la dissolution de l'acide. Puis on ajoute l'agent de formation du film non réticulé, suivi de l'émulsion du polymère qui se réticulera, celle-ci étant diluée avec une même quantité d'eau désionisée froide avant l'adjonction. On ajoute ensuite l'eau complémentaire et l'essai est vérifié pour savoir si les spécifications sont dans le domaine de pH d'environ 6 et de composition des solides d'environ 5%.

L'apprêt aqueux est appliqué aux filaments de fibres qui sortent d'un manchon à 400 trous. Les filaments sont traités par un applicateur à embouchure (kiss roll applicator) pour recouvrir d'une pellicule d'environ 0,6% en poids de solide par rapport au poids du verre.

Les filaments sont rassemblés en quatre fils ou plus, puis sont enroulés sur des mandrins pour former des paquets d'environ 9 kg chacun ou plus (20 lb). Ces ensembles sont traités pendant environ 11 h à 132°C (270°F). Après ce traitement, les paquets peuvent être entreposés indéfiniment à température ambiante. Ces ensembles peuvent alors être utilisés pour fabriquer un tapis de fibres continues qui est ensuite aiguilleté et laminé avec du polypropylène en un rapport de 60% en poids de polymère au polypropylène et de 40% en poids de tapis. La résine polyoléfinique et le tapis sont combinés à une température d'environ 250°C (400°F), à une pression d'environ 6,3 kg/cm² (90 lb/in.²), pendant environ 5 min, pour lier les fibres renforcées à la polyoléfine. Le chauffage est effectué entre des courroies d'acier inox. Le laminé de fibres apprêtées et de polypropylène est ensuite moulé sous forme d'éprouvettes telles celles décrites dans les colonnes 6 à 7 du brevet US N° 3849148, et on teste leur résistance structurelle. La force de flexion est d'au moins en moyenne de 1620 kg/cm² (23 000 lb/in.²), et le module de flexion est d'environ 70 × 10⁶ kg/cm² (1 × 10⁶ lb/in.²).

Cet exemple montre que le propylène renforcé de fibres de verre apprêtées selon cette invention fournit des articles suffisamment bien renforcés, même après une longue période d'entreposage.

On peut ajouter un pigment ou colorant à l'apprêt, sans qu'il y ait d'interférences avec ses effets.

Un appareil d'application de l'apprêt peut être utilisé, ce qui ne nécessitera pas autant d'eau dans l'apprêt. De plus, les paquets de fibres peuvent être utilisés pour le renforcement de matériaux polymérisés autres que des polyoléfines. De même, les fibres apprêtées selon cette invention pourraient être combinées à d'autres fibres apprêtées différemment, à des fibres non apprêtées ou à des portions de fil apprêtées selon cette invention.