



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 298 326**

(51) Int. Cl.:

B29B 15/12 (2006.01)

C03C 25/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02075939 .5**

(86) Fecha de presentación : **07.08.1997**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1223015**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.07.2002**

(54) Título: **Tratamientos químicos para fibras y hebras compuestas con revestimiento de hilo para artículos compuestos moldeables de tipo termoplástico reforzados con fibra.**

(30) Prioridad: **12.08.1996 US 695504**
12.08.1996 US 695909

(73) Titular/es: **OWENS CORNING**
One Owens Corning Parkway
Toledo, Ohio 43659, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

(72) Inventor/es: **Woodside, Andrew B.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 298 326 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamientos químicos para fibras y hebras compuestas con revestimiento de hilo para artículos compuestos moldeables de tipo termoplástico reforzados con fibra.

5 Campo y posibilidad de aplicación industrial de la invención

La invención se refiere a aplicar un tratamiento químico a fibras que resultan adecuadas para su procesado en un material compuesto. Más particularmente, la invención se refiere a aplicar un tratamiento químico a fibras en las que el tratamiento químico tiene una baja viscosidad y se encuentra sustancialmente ausente de un disolvente inerte. Incluso más particularmente, la invención se refiere a usar energía térmica para reducir la viscosidad y mejorar la capacidad humectante de un tratamiento químico después de aplicarse a las fibras y/o aumentar el peso molecular o curar el tratamiento químico aplicado con muy poca, si acaso, generación de carbono orgánico volátil (COV).

15 Antecedentes de la invención

Las fibras o materiales fibrosos se utilizan a menudo como refuerzos en materiales compuestos. El vidrio y otras fibras cerámicas se fabrican habitualmente suministrando la cerámica en forma fundida a una hilera, estirando fibras de la hilera, aplicando un tratamiento químico, como por ejemplo un apresto, a las fibras cerámicas estiradas, y agrupando después las fibras dimensionadas en un haz o hebra. Existen básicamente tres tipos generales conocidos de tratamientos químicos: sistemas basados en disolvente, sistemas basados en estado fundido y sistemas basados en curado por radiación.

En un sentido amplio, los tratamientos químicos basados en disolvente incluyen materiales orgánicos que están en soluciones acuosas (concretamente, disueltos, suspendidos o dispersados de otro modo en agua), así como aquellos que están disueltos en disolventes orgánicos. Las patentes de EE.UU. n°s 5.055.119, 5.034.276 y 3.473.950 dan a conocer ejemplos de dichos tratamientos químicos. El disolvente (concretamente agua, disolvente orgánico u otro disolvente adecuado) se utiliza para reducir la viscosidad del tratamiento químico para facilitar la humectación de las fibras de vidrio. El disolvente es sustancialmente inerte con los demás constituyentes del tratamiento químico, y se elimina del tratamiento químico después de la humectación de las fibras de vidrio. En cada procedimiento de aplicación de tratamientos químicos basados en disolvente, se utiliza una fuente externa de calor o algún otro dispositivo externo a las fibras para evaporar o eliminar de otro modo el agua u otro disolvente del tratamiento químico aplicado, dejando un recubrimiento de material orgánico sobre las fibras de vidrio. Es un inconveniente de un procedimiento basado en disolvente que la etapa añadida de eliminación de disolvente aumenta los costes de producción. Además, algunos disolventes orgánicos son muy inflamables en forma de vapor y plantean riesgos de incendio. Otro problema con los sistemas basados en disolvente es que es muy difícil, si no imposible, eliminar todo el disolvente del tratamiento químico aplicado. Por lo tanto, los tratamientos químicos basados en disolvente están limitados, de manera práctica, a aquellos sistemas en los que cualquier disolvente residual dejado en el recubrimiento de material orgánico restante sobre las fibras no tendrá un efecto adverso significativo.

Con los tratamientos químicos basados en estado fundido anteriores, se funden sólidos orgánicos de tipo termoplástico y se aplican a las fibras de vidrio. Las patentes de EE.UU. n°s 4.567.102, 4.537.610, 3.783.001 y 3.473.950 dan a conocer ejemplos de dichos tratamientos químicos. Es una desventaja de los procedimientos basados en estado fundido anteriores los costes de energía asociados a la fusión de los tratamientos químicos. Los sólidos orgánicos utilizados con los sistemas basados en estado fundido anteriores se funden a temperaturas relativamente altas para que los sólidos orgánicos fundidos se apliquen a las fibras de vidrio. Las altas temperaturas son necesarias porque los sólidos orgánicos utilizados en el pasado tienen pesos moleculares relativamente altos. Dichas altas temperaturas de fusión plantean también el riesgo de que los trabajadores se quemen con el equipamiento utilizado para fundir el material plástico y por el mismo material plástico fundido. Además, es típicamente necesario un equipamiento especializado para aplicar y manejar por lo demás el material plástico fundido a alta temperatura.

Los tratamientos químicos basados en curado por radiación son típicamente productos químicos orgánicos basados en acrilato, con o sin un disolvente, que se curan con radiación ultravioleta mediante un fotoiniciador. Las patentes de EE.UU. n°s 5.171.634 y 5.011.523 dan a conocer ejemplos de dichos tratamientos químicos. Es una desventaja importante de los procedimientos que utilizan dichos tratamientos químicos que la radiación utilizada, tal como radiación ultravioleta, y el tratamiento químico utilizado, tal como acrilatos, son relativamente peligrosos, requiriendo a menudo precauciones especiales de manejo y seguridad. Algunos de estos procedimientos, tales como los dados a conocer en la patente de EE.UU. n° 5.171.634, requieren que el curado por radiación se repita una serie de veces para obtener el máximo beneficio. Cada etapa de curado por radiación adicional aumenta los riesgos implicados y añade un coste adicional al procedimiento. Además, los plásticos termoendurecibles curables por radiación y sus fotoiniciadores necesarios representan un área altamente especializada de la química del termoendurecimiento. Como consecuencia, dichos tratamientos químicos curados por radiación son caros y generalmente no compatibles con diversas clases de resinas de matriz.

El documento GB-A-706832 da a conocer todas las características del preámbulo de la reivindicación 1. El documento EP-A-657395 describe el preámbulo de la reivindicación independiente 14.

Para fabricar piezas de material compuesto, a menudo las hebras de fibras de vidrio se tratan además químicamente en un procedimiento de impregnación fuera de línea con una resina polimérica. La resina puede ser un plástico termoendurecible, en una o dos partes, o un termoplástico. En un ejemplo, se impregnán fibras de vidrio continuas conformadas y aprestadas anteriormente con una resina termoendurecible y se arrastran después a través de un troquel de

5 extrusión por estirado calentado para curar la resina y preparar el artículo compuesto, tal como pasamanos de escalera. En dicho procedimiento fuera de línea, las fibras de vidrio continuas deben separarse de alguna manera para permitir la impregnación de la resina entre las fibras y después recombinarlas. Este requisito da casi siempre como resultado el uso de instalaciones adicionales tales como barras extensoras, baños de impregnación y estufas de secado o curado. Estos tipos de procedimiento tienen la desventaja de que añaden costes y complejidad al procedimiento. Además, el
10 manejo extra resultante de las fibras de vidrio puede causar la rotura de los filamentos de vidrio individuales, y así, una degradación de las propiedades del artículo compuesto. Por lo tanto, aunque dichos procedimientos fuera de línea pueden ser eficaces, consumen tiempo y son ineficientes (por ejemplo, al requerir etapas de procedimiento adicionales), y por tanto caros.

15 En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de un procedimiento más seguro, más eficiente y más eficaz de costes para aplicar un tratamiento químico a fibras de vidrio, en el que la viscosidad del tratamiento químico sea suficientemente baja para humedecer suficientemente las fibras de vidrio sin necesidad de un disolvente, en el que el tratamiento químico no requiera curado por radiación y la viscosidad del tratamiento químico aplicado aumente con una generación muy pequeña, o ninguna, de agua, carbono orgánico volátil (COV) u otro vapor de disolvente, y en el
20 20 que las fibras de vidrio químicamente tratadas resultantes sean adecuadas para el procesamiento posterior a un artículo compuesto.

Resumen de la invención

25 Un objeto de la invención es lograr un tratamiento químico para fibras, tal como, fibras de vidrio, que esté sustancialmente exento de disolvente no reactivo. Otro objeto es lograr un tratamiento químico exento de disolvente que sea sustancialmente no fotoendurecible. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un tratamiento químico tal que tenga una capacidad humectante potenciada. Un objeto adicional es proporcionar un tratamiento químico exento de disolvente que pueda curarse o que tenga su viscosidad reducida a través de la aplicación de energía térmica al
30 tratamiento químico revestido sobre las fibras.

Dichos objetos se logran a través de, entre otras cosas, un procedimiento para preparar un producto compuesto, comprendiendo el procedimiento las etapas de: aplicar una composición termoendurecible a una pluralidad de fibras que incluyen fibras reforzantes sintéticas o de vidrio para conformar fibras revestidas con composición aplicada, estando la composición sustancialmente exenta de disolvente y siendo sustancialmente no fotoreducible; y calentar el
35 tratamiento químico del modo que se reduce la viscosidad de al menos una parte de la composición aplicada o se cura al menos parcialmente la composición aplicada, o ambas, para formar fibras revestidas, en las que la energía usada en calentar la composición la proporciona completamente la energía térmica que emana de la pluralidad de las fibras. La composición puede aplicarse en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1% en peso para aprestar
40 la pluralidad de fibras, o en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 25% en peso para preimpregnar la pluralidad de fibras. Las fibras pueden incluir adicionalmente fibras de matriz polimérica. En una realización preferida, las fibras reforzantes incluyen fibras reforzantes de vidrio y la etapa de calentamiento comprende suministrar energía térmica al tratamiento químico aplicado que emana de las fibras reforzantes de vidrio, estando preferiblemente las fibras reforzantes de vidrio a una temperatura de 150°C a 350°C, más preferiblemente de 200°C a 300°C, durante la
45 etapa de aplicación. Las fibras reforzantes pueden incluir fibras reforzantes preconformadas, comprendiendo el procedimiento adicionalmente la etapa de precalentar las fibras reforzantes preconformadas. En una realización preferida, el tratamiento químico es termoendurecible y la etapa de calentamiento cura al menos parcialmente una porción del tratamiento químico aplicado. Como alternativa, el tratamiento químico es termoplástico y la etapa de calentamiento reduce la viscosidad de al menos una porción del tratamiento químico aplicado. El procedimiento puede comprender
50 adicionalmente una etapa de agrupamiento conjunto de las fibras recubiertas en una hebra compuesta, y la etapa de calentamiento puede ocurrir después de la etapa de agrupamiento. El tratamiento químico puede contener un material orgánico, teniendo la hebra compuesta un contenido de material orgánico de aproximadamente 2% a aproximadamente 25% en peso. El procedimiento puede incluir también la etapa de conformar la hebra compuesta en un artículo compuesto que tiene la pluralidad de fibras dispuestas en una matriz conformada al menos en parte por el tratamiento químico aplicado. La pluralidad de fibras incluye opcionalmente fibras de matriz polimérica que conforman al menos
55 parte de la matriz del artículo compuesto. La etapa de conformación puede realizarse en línea con la etapa de agrupamiento. Adicionalmente, las fibras reforzantes y fibras de matriz pueden intercalarse para proporcionar la pluralidad de fibras. La etapa de aplicación puede incluir recubrir simultáneamente las fibras reforzantes y las fibras de matriz con el tratamiento químico.

60 Adicionalmente, la invención se refiere a una composición termoendurecible para aplicar a fibras para procesamiento en una hebra compuesta útil para disponer en una matriz para formar un artículo compuesto reforzado por fibra mediante un procedimiento tal y como se describe anteriormente. La composición termoendurecible comprende un formador de película que comprende al menos uno de un monómero multifuncional y un monómero monofuncional de bajo peso molecular. El formador de película comprende un monómero seleccionado de poliésteres alquídicos, ésteres vinílicos, ácido ámico, especies reactivas de Diels-Alder y compuestos de transposición de Cope. La composición comprende además un agente de acoplamiento que comprende un sustrato orgánico funcionalizado. La composición es al menos parcialmente curable, sustancialmente exenta de disolvente y sustancialmente no fotoendurecible.

La composición puede comprender un auxiliar de procesamiento. El auxiliar de procesamiento puede incluir un modificador de viscosidad funcional epóxido o butoxietilestearato. Preferiblemente, la composición es curable por calor a una temperatura de 150 a 350°C. La composición tiene preferiblemente una viscosidad de hasta aproximadamente 0,3 Pa.s a una temperatura de 93°C a 110°C.

5 Otros objetos, características y ventajas de los diversos aspectos de la presente invención irán quedando claros a partir de la descripción detallada de la invención y sus realizaciones preferidas junto con los dibujos adjuntos.

10 Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 es una vista en perspectiva de una realización de un dispositivo para tratar químicamente fibras conformadas continuamente a partir de un material fundido y adecuadas para preparar un artículo compuesto.

15 La Figura 2 es una vista en perspectiva de otra realización de un sistema para tratar químicamente fibras, en el que se dispone un conservador del calor entre un mecanismo de conformación de fibras y un aplicador del tratamiento químico.

20 La Figura 3 es una vista en perspectiva de una realización adicional de un dispositivo para tratar químicamente fibras conformadas continuamente a partir de un material fundido y fibras preconformadas arrastradas desde paquetes.

25 *Descripción detallada y realizaciones preferidas de los tratamientos químicos con ausencia de disolvente de la invención*

25 Un aspecto general de la invención se refiere al uso de tratamientos químicos esencialmente exentos de disolvente para aplicación a fibras para procesar a artículos compuestos. Pueden aplicarse uno o más tratamientos químicos a las fibras, tales como con uno o más aplicadores convencionales, para aprestar y/o preimpregnar un número suficiente de las fibras reforzantes como para obtener las propiedades deseadas del compuesto.

30 Más particularmente, las fibras o filamentos se aprestan y/o preimpregnan con un tratamiento químico. El tratamiento químico tiene una baja viscosidad, está sustancialmente exento de disolvente inerte y no se cura mediante radiación actínica. La baja viscosidad puede obtenerse eligiendo constituyentes de peso molecular relativamente bajo para el tratamiento químico.

35 Puede utilizarse energía térmica para reducir la viscosidad y mejorar la capacidad de humectación del tratamiento químico después de aplicar el tratamiento a las fibras. Adicionalmente, o como alternativa, puede utilizarse energía térmica para aumentar el peso molecular de, o curar de otro modo (concretamente, reticular u aumentar de otro modo el peso molecular) el tratamiento químico aplicado. Hay poca o ninguna generación de vapor de agua, vapor de carbono orgánico volátil (COV) u otro vapor de disolvente.

40 Las fibras tratadas químicamente resultantes son adecuadas para formar una hebra compuesta, por ejemplo, una hebra preimpregnada (“prepreg”). La hebra compuesta puede procesarse posteriormente en línea o fuera de línea a un artículo compuesto que tiene fibras reforzantes dispuestas en un material de matriz polimérica.

45 Un dispositivo adecuado para preparar una o más hebras compuestas en forma de hilo o aglomerado adecuadas para moldear a un artículo compuesto termoplástico reforzado con fibras incluye una fuente de fibras reforzantes y, opcionalmente, una fuente de uno o más tipos de fibras. Una de dichas fuentes es una cubeta de material reforzante fundido (por ejemplo vidrio) de la que pueden extraerse fibras reforzantes continuas en número suficiente para conformar al menos una porción, si no toda, la hebra. Puede ser también deseable para la fuente de fibras reforzantes que sea 50 una o más bobinas u otros paquetes de fibras reforzantes preconformadas. Puede utilizarse una fuente de fibras reforzantes preconformadas en combinación con una fuente de fibras reforzantes conformadas continuamente. La fuente de fibras puede incluir también fibras de matriz que se producen continuamente, por ejemplo, a partir de una cubeta o hilatura y/o se preconforman y se proporcionan en un paquete adecuado, tal como bobinas.

55 Cuando se están conformando fibras reforzantes de vidrio, el mecanismo conformador de fibras conforma las fibras a partir de una fuente de material de fibra de vidrio fundido, tal como una cubeta conformadora de fibra de vidrio convencional. La operación de conformación de fibra puede realizarse fuera de línea o en línea con el resto del dispositivo. Cuando las fibras que se están conformando son fibras reforzantes de vidrio, el mecanismo conformador de fibras conforma las fibras a partir de una fuente de material de fibra reforzante de vidrio fundido. El mecanismo conformador de fibra conforma las fibras de tal modo que emana de ellas energía térmica durante un tiempo después de conformarse.

60 Se utiliza un aplicador para aplicar el tratamiento químico sustancialmente a todas las fibras. El aplicador puede ser de una construcción convencional o cualquier otra adecuada para aplicar el tipo y la cantidad deseados de tratamiento químico. El aplicador puede disponerse en línea con el mecanismo conformador de fibra para aplicar un tratamiento químico a las fibras para conformar una pluralidad de fibras recubiertas. El aplicador aplica el tratamiento químico, que está sustancialmente exento de disolvente y es sustancialmente no fotoendurecible.

ES 2 298 326 T3

- El dispositivo incluye un sistema aplicador que aplica el tratamiento químico cuando las fibras están a una temperatura mayor que la del tratamiento químico aplicado. Cuando se aplica el tratamiento químico, las fibras están a una temperatura suficientemente alta para proporcionar suficiente energía térmica para causar que el tratamiento químico aplicado reduzca su viscosidad o se termocure al menos parcialmente (por ejemplo, si el tratamiento químico es un plástico termoendurecible) o ambos. Sin embargo, la temperatura de las fibras cuando se aplica el tratamiento químico no es suficiente para causar una descomposición significativa del tratamiento químico aplicado. La diferencia en las temperaturas del tratamiento químico aplicado y las fibras sobre las que se está aplicando el tratamiento puede obtenerse incluyendo un conservador del calor como parte del sistema aplicador. Esta diferencia de temperaturas puede obtenerse también disponiendo el aplicador suficientemente cerca (por ejemplo adyacente) al mecanismo conformador de fibras, de modo que las fibras estén a una temperatura suficientemente más alta que el tratamiento químico cuando se aplica. Dicho sistema aplicador puede incluir un conservador del calor dispuesto para ayudar a mantener la temperatura de las fibras, o al menos reducir la velocidad de caída de la temperatura, durante y/o después de aplicar el tratamiento químico.
- Se utiliza una ruleta de recogida o algún otro colector o empaquetador para agrupar conjuntamente las fibras tratadas en al menos una hebra. La hebra puede recubrirse o revestirse después con un material polimérico adecuado, preferiblemente un termoplástico, y conformarse al artículo compuesto deseado.
- El material utilizado para recubrir o revestir la hebra tratada químicamente puede proporcionarse a partir de una fuente de material termoplástico fundido, tal como a partir de un extrusor. Para recubrir la hebra tratada y conformar una hebra compuesta revestida, la hebra tratada puede arrastrarse o pasarse de otro modo a través de un dispositivo de recubrimiento adecuado. Por ejemplo, pueden conformarse hebras compuestas revestidas arrastrando o pasando de otro modo una serie de hebras a través de una serie correspondiente de troqueles, teniendo cada troquel al menos un orificio de salida dimensionado para conformar el recubrimiento en una vaina termoplástica del grosor deseado (por ejemplo, aquella que proporciona una relación en peso de termoplástico a vidrio de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30).
- Preferiblemente, se utiliza un dispositivo de recubrimiento de alambre para revestir las hebras. Un dispositivo de recubrimiento de alambre es un dispositivo o grupo de dispositivos capaces de recubrir una o más hebras con un material plástico de modo que se conforme una vaina de grosor relativamente uniforme sobre cada hebra. Preferiblemente, el recubridor de alambre incluye alguna forma de troquel que configura la vaina al grosor y/o sección transversal uniformes deseados.
- La hebra se alimenta o se pasa a través del dispositivo de recubrimiento utilizando un dispositivo adecuado. Por ejemplo, puede utilizarse un extractor para arrastrar la hebra a través del dispositivo de recubrimiento de cable. Este extractor puede estar separado o ser parte del dispositivo de recubrimiento de alambre. Puede adaptarse un cortador para funcionar también como extractor o auxiliar del extractor para arrastrar la hebra a través del dispositivo de recubrimiento de alambre.
- La hebra compuesta recubierta o revestida resultante puede cortarse o separarse de otro modo en tramos discretos para conformar una pluralidad de aglomerados compuestos revestidos, o bobinarse o empaquetarse de otro modo para conformar un hilo compuesto revestido. El tratamiento químico ayuda a mantener juntas las fibras en cada aglomerado o hilo compuesto revestido con polímero.
- Puede prepararse un artículo compuesto moldeando una o más de las hebras compuestas, por ejemplo, en forma de aglomerado, hilo u otras. Las vainas de las hebras compuestas revestidas forman al menos parte de, y pueden formar toda, la matriz del artículo compuesto a moldear. Los procedimientos de moldeo ejemplares utilizados para conformar el artículo compuesto incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión y otras técnicas de moldeo adecuadas.
- Las Fig. 1-3 ilustran una realización preferida para tratar químicamente una pluralidad de fibras 10 adecuadas para preparar un artículo compuesto. Un artículo compuesto típico comprende una pluralidad de fibras 12 reforzantes dispuestas en una matriz de material polimérico.
- Además de fibras 12 reforzantes, las fibras 10 pueden incluir también otros tipos de fibras adecuadas para preparar un artículo compuesto, tales como fibras 13 de matriz. Las fibras 13 de matriz se preparan preferiblemente a partir de un material de matriz polimérica y conforman al menos parte de la matriz. Las fibras 12 reforzantes pueden ser de vidrio, que puede extraerse continuamente de una fuente de material reforzante de vidrio fundido (por ejemplo, una cubeta conformadora de fibra de vidrio convencional como se muestra en las Fig. 1 y 2). Las fibras reforzantes de vidrio conformadas continuamente son especialmente ventajosas, puesto que puede emplearse la energía térmica restante en las fibras de vidrio del proceso de conformación para proporcionar eficazmente calor al tratamiento químico aplicado. Además de, o en vez de, utilizar fibras de vidrio conformadas continuamente, las fibras 12 reforzantes pueden incluir fibras reforzantes preconformadas preparadas a partir de fibra de vidrio y/o materiales reforzantes sintéticos.
- El término "preconformado" designa fibras que se conforman fuera de línea antes de suministrarse o proporcionarse con un tratamiento químico según la presente invención. El término "vidrio" significa un producto inorgánico de fusión que solidifica en un estado rígido no cristalino tras enfriamiento, y se pretende que incluya vidrios de silicato comunes, así como materiales minerales vítreos adecuados para preparar fibras reforzantes, tales como vidrio de borosilicato,

lana de vidrio, lana de roca, lana de escorias y lana mineral. En contraposición, los materiales reforzantes “sintéticos” son materiales no vítreos, tales como Kevlar®, carbono o grafito, carburo de silicio (SiC) y otros materiales no vítreos que tienen características reforzantes adecuadas. Cuando se utilizan fibras preparadas a partir de diferentes materiales, se contempla que puede utilizarse el mismo tratamiento químico o diferente para cada tipo de fibra.

5 En una realización, se aplica el tratamiento químico según procedimientos y aplicando dispositivos que utilizan energía térmica para efectuar al menos uno de dos cambios en el producto químico aplicado. La energía térmica puede utilizarse para reducir la viscosidad, lo que mejora la capacidad de humectación de un tratamiento químico que se ha aplicado a las fibras. Como alternativa, o adicionalmente, puede utilizarse energía térmica para aumentar el peso molecular, o curar de otro modo, el tratamiento químico aplicado. Las Fig. 1 y 2 describen realizaciones ejemplares 10 de dispositivos y procedimientos para aplicar los tratamientos químicos.

15 El tratamiento químico utilizado para recubrir fibras 10 tiene un peso molecular y viscosidad relativamente bajos en comparación con el material de matriz, y está también sustancialmente exento de disolvente inerte. Un “disolvente inerte” (por ejemplo, agua y ciertos disolventes orgánicos) es un disolvente que se evapora del tratamiento químico en presencia de energía térmica en lugar de reaccionar con un constituyente del tratamiento químico o el material de matriz. El tratamiento químico está sustancialmente “exento de disolvente”, concretamente, esencialmente exento de dicho disolvente sustancialmente inerte. Por tanto, puede haber trazas de un disolvente inerte en el tratamiento 20 químico, pero la cantidad de disolvente presente no es suficiente por sí misma para reducir significativamente la viscosidad del tratamiento químico (concretamente, afectar a la estabilidad del tratamiento químico de humedecer las fibras). Además, el tratamiento químico aplicado está suficientemente exento de cualquier disolvente inerte, de tal modo que no se genera una cantidad sustancial de vapor de agua, vapor de COV o vapor de otro disolvente cuando se calienta el tratamiento químico, incluyendo durante el moldeado del artículo compuesto. Al estar exento de disolvente, puede reducirse la viscosidad y/o curarse térmicamente el presente tratamiento químico sin experimentar una caída 25 sustancial de masa. Por tanto, la mayoría del tratamiento químico que se aplica a las fibras 10 permanece sobre las fibras.

30 Sin embargo, que el tratamiento químico esté exento de disolventes no impide el uso de uno o más aditivos en el tratamiento químico que sean solubles o compatibles con los demás ingredientes (por ejemplo, el agente de acoplamiento). Por ejemplo, puede utilizarse un modificador de la viscosidad compatible, tal como un producto HELOXY® (modificador funcional epóxido) disponible en Shell Chemical Company, por ejemplo, un diglicidiléter de 1,4-butanodiol (modificador HELOXY 67) o un poliglicidiléter de aceite de ricino (modificador HELOXY 505) en un sistema 35 formador de película para interaccionar o reaccionar con uno o más ingredientes para reducir la viscosidad del tratamiento químico, en lugar de eliminarse en forma de vapor en presencia de energía térmica.

35 El tratamiento químico no es tampoco curable mediante radiación actínica (concretamente, no es fotoendurecible) en ningún grado sustancial. Es decir, el tratamiento químico no reacciona fotoquímicamente para curarse o aumentar significativamente la viscosidad debido al efecto de radiación actínica.

40 El tratamiento químico, que puede ser de naturaleza termoendurecible o termoplástica, se utiliza para aprestar y/o preimpregnar una serie de fibras 12 reforzantes necesarias para obtener las propiedades de compuesto deseadas. El tratamiento químico puede utilizarse también para aprestar y/o preimpregnar otros tipos de fibras 10, tales como fibras 13 preparadas a partir de un material de matriz polimérica.

45 Las fibras de matriz pueden conformarse continuamente en línea o preconformarse, y se utilizan posteriormente para conformar parte o toda la matriz del artículo compuesto. Cuando se utilizan fibras de matriz, la etapa de aplicación del tratamiento químico puede incluir apresto y/o preimpregnado de las fibras de matriz con el mismo o un diferente tratamiento químico que el aplicado a las fibras reforzantes.

50 En la mayoría de los casos, se desea preimpregnación así como apresto, y por lo tanto es preferible utilizar el mismo tratamiento químico tanto para aprestar como para preimpregnar las fibras 10. Sin embargo, opcionalmente, puede utilizarse un tratamiento químico para aprestar las fibras reforzantes y/o de matriz, y puede utilizarse otro tratamiento químico para preimpregnar las fibras reforzantes y/o de matriz. Si se utilizan diferentes tipos de fibras de matriz, puede ser preferible aplicar un tratamiento químico diferente a cada tipo de fibra de matriz.

55 Aprestar las fibras implica aplicar al menos una monocapa del tratamiento químico sobre la superficie de cada fibra. Las fibras 12 reforzantes de vidrio se consideran generalmente aprestadas cuando se aplica sobre las fibras 12 un contenido de tratamiento químico de 0,1% a 1%, por ejemplo del orden de aproximadamente 0,5%, en peso basado en el peso total de las fibras tratadas. La preimpregnación implica recubrir o aplicar de otro modo una cantidad suficiente 60 del tratamiento químico a una pluralidad de fibras para llenar sustancialmente los espacios entre las fibras cuando las fibras 10 se conforman en un haz o hebra 14. Se considera generalmente preimpregnado un haz o hebra 14 de fibras 12 reforzantes de vidrio cuando la hebra 14 tiene un contenido de tratamiento químico de aproximadamente 2% a aproximadamente 25% en peso.

65 Las fibras pueden aprestarse sin preimpregnarse al mismo tiempo, por ejemplo, cuando el tratamiento químico se aplica en baja cantidad y/o cuando tiene una viscosidad suficientemente baja. La viscosidad de un tratamiento químico puede ajustarse ajustando su temperatura. Por ejemplo, la viscosidad del tratamiento puede ajustarse adecuadamente después de aplicarlo empleando el calor presente en la fibra.

ES 2 298 326 T3

Preferiblemente, al menos las fibras 12 reforzantes de las fibras 10 de hebra se recubren con un tratamiento químico en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 15% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso, y aún más preferiblemente con aproximadamente 8% en peso (basado en el peso de las fibras tratadas). Puede utilizarse un procedimiento convencional de pérdida por ignición (PPI) para determinar 5 cuánto del tratamiento químico aplicado está sobre las fibras 12, que son preferiblemente de vidrio.

Es un intervalo o valor de PPI preferido aquel que proporciona a la hebra compuesta deseada propiedades de hebra al menor coste. A un valor de PPI del 8%, se ha encontrado que las hebras 14 de muestra están bien impregnadas pero no son húmedas al tacto. Valores de PPI que sean demasiado bajos pueden causar apelusado de la hebra 14 10 (concretamente, rotura de una serie de fibras de vidrio individuales en la hebra) en el procesamiento y manejo posterior en línea o fuera de línea. Pero cuanto más tratamiento químico añadido, más costará el producto final. Valores altos de PPI pueden drenar también los componentes de baja viscosidad fuera de la hebra 14. En cualquier caso, se prefiere un valor de PPI de aproximadamente 25% a aproximadamente 40% en peso para preparar un artículo compuesto, proporcionándose todo el polímero de matriz por la hebra compuesta 14.

15 Por tanto, las fibras 10 pueden tratarse químicamente según la presente invención para conformar una prepreg 14 (hebra compuesta preimpregnada), o una hebra 14 compuesta que contiene sólo fibras 10 aprestadas. Puede procesarse posteriormente una o más de las hebras 14 compuestas, en línea o fuera de línea, a una variedad de artículos 20 compuestos. Por ejemplo, la etapa de conformado de la hebra compuesta puede realizarse en línea con una etapa de agrupamiento. Los artículos compuestos ejemplares en los que puede conformarse una hebra 14 incluyen una placa, tejido, lámina, panel, tubo de filamento enrollado, artículo extrusionado por estirado (estiramiento por estirado) o artículo pulverizado (mechado por pistola). Las hebras 14 pueden cortarse también en tramos o aglomerados adecuados para uso en inyección u otros procedimientos de moldeo para conformar artículos compuestos.

25 Un tratamiento químico según la presente invención comprende un formador de película y un agente de acoplamiento. El formador de película forma una capa de material polimérico alrededor de cada fibra recubierta con el tratamiento químico. El agente de acoplamiento ayuda a unir o acoplar de otro modo el formador de película con al menos la fibra reforzante. El agente de acoplamiento, si es apropiado, puede elegirse también para ayudar al formador de película a reaccionar o interaccionar con el material de matriz polimérica.

30 El tratamiento químico aplicado se comporta como un plástico termoendurecible o termoplástico. Además, el tratamiento puede tener tanto componentes termoendurecibles como termoplásticos, por ejemplo, el tratamiento puede 35 contener un polímero sustancialmente termoplástico con grupos terminales reactivos que pueden particular en una reacción de termoendurecimiento/curado. El formador de película utilizado en cada tipo de tratamiento químico puede ser el mismo material polimérico que se utiliza para la matriz compuesta.

40 Un tratamiento químico de tipo termoendurecible es parcial o totalmente termocurable y sustancialmente no foentoendurecible, y puede utilizarse con un material de matriz polimérica que es un plástico termoendurecible o termoplástico. Si el tratamiento químico se comporta como termoendurecible, la energía térmica aplicada puede curar al menos parcialmente y causar un aumento de la viscosidad de al menos la porción del tratamiento químico aplicado que se está curando. Un tratamiento químico preferido es termocurable a temperaturas de aproximadamente 350°C e inferiores.

45 En tratamientos químicos de tipo termoendurecible, el formador de película comprende preferiblemente uno o más monómeros monofuncionales de peso molecular relativamente bajo, uno o más monómeros multifuncionales de peso molecular relativamente bajo o alto, o una combinación de los mismos. Un monómero monofuncional tiene un sitio de reacción por molécula, mientras que un monómero multifuncional tiene dos o más sitios de reacción por molécula. El monómero es termocurable sin generar una cantidad sustancial de vapor de agua, vapor de carbono orgánico volátil ni otro vapor de disolvente. El formador de película utilizado en un tratamiento químico de tipo termoendurecible incluye 50 al menos un monómero funcional de bajo peso molecular del grupo que incluye un poliéster alquídico, éster vinílico, ácido ámico, especies reactivas de Diels-Alder (tales como dienos o dienófilos) y moléculas que pueden experimentar transposición de Cope. El peso molecular de los monómeros funcionales es adecuadamente bajo comparado con el material de matriz para obtener un tratamiento químico que tiene una baja viscosidad.

55 El tratamiento químico se comporta como un termoendurecible y se usa preferiblemente una etapa de calentamiento para al menos parcialmente curar el tratamiento químico aplicado y provocar un aumento en la viscosidad de al menos la parte del tratamiento químico aplicado que se está curando (concretamente, la parte más directamente expuesta al calor). Este aumento de la viscosidad puede estar causado por un aumento del peso molecular a medida que el tratamiento químico de tipo termoendurecible se cura. El formador de película de tipo termoendurecible es termocurable sin generar una cantidad sustancial de vapor de disolvente cuando se calienta. Preferiblemente, los monómeros funcionales utilizados para el formador de película son termocurables a temperaturas de aproximadamente 350°C e inferiores, debido a que el riesgo de degradación permanente aumenta en un grado indeseable para muchos tratamientos químicos a temperaturas superiores a aproximadamente 350°C.

65 La viscosidad de cualquier tipo de tratamiento químico es suficientemente baja para humedecer al menos parcialmente, si no totalmente, las fibras 10 cuando se aplica inicialmente el tratamiento químico. Para poder aplicar el tratamiento químico utilizando un equipamiento convencional (por ejemplo, con un aplicador 26 estándar de uno o dos rodillos) sin provocar que las fibras 10, en particular fibras de vidrio, se rompan en un número significativamente alto,

el tratamiento químico tiene preferiblemente una viscosidad de aproximadamente 1 Pa.s o inferior antes de aplicarse. Cuanto menor sea la viscosidad del tratamiento químico que se está aplicando, más rápidamente pueden procesarse las fibras 10 sin causar una rotura de fibras significativa. Por tanto, más preferiblemente, el tratamiento químico antes de aplicar tiene una viscosidad de aproximadamente 0,3 Pa.s o inferior. En una realización preferida, para procesar 5 ventajosamente las fibras 10, el tratamiento químico según se aplica tiene una viscosidad del orden de aproximadamente 0,05 Pa.s, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 Pa.s, medida mediante un viscosímetro convencional (por ejemplo un viscosímetro Brookfield o ICI).

Los siguientes son ejemplos específicos de formadores de película divididos en dos grandes categorías: líquidos 10 y fusibles. En la categoría "líquida", hay tres ejemplos de formadores de película basados en maleato que se han sintetizado. Además, existen doce formadores de película basados en epóxido preparados a partir de ingredientes comercialmente disponibles. Existe otro formador de película líquido (uretano de alilo propoxilado) que puede utilizarse en un tratamiento químico de tipo termoendurecible o de tipo termoplástico. En la categoría "fusible", existen dos sistemas formadores de película, preparado cada uno a partir de una policaprolactona comercialmente disponible y uno 15 de los formadores de película líquidos. El sistema de policaprolactona ejemplar es un polímero sólido a temperatura ambiente. Estos formadores de película ejemplares son todos procesables según la presente invención.

Ejemplos 1-6

20 *Formadores de película líquidos*

Ejemplo 1

Fumarato de propilenglicol (no según la reivindicación 14)

25 Se cargó un reactor de acero inoxidable convencional de 38 l con 17,02 kg de propilenglicol (disponible en Ashland Chemical Company de Columbus, Ohio) y 12,98 g de ácido fumárico (disponible en Huntsman Specialty Chemical de Salt Lake City, Utah). Se añadieron para estabilidad 3,62 g (120 ppm) de toluenohidroquinona (THQ) disponible en Aldrich Chemical Company de Milwaukee, Wisconsin) al reactor. La relación molar de la carga fue 2:1 de propilenglicol (PG) a ácido fumárico (AF). Se calentó la mezcla en atmósfera de nitrógeno a 193°C durante 5 horas. Se determinó el punto final de la reacción mediante la viscosidad del producto PG-AF, que fue de 0,36 a 0,45 Pa.s a 49°C, determinada mediante un viscosímetro de cono y placa, tal como el fabricado por ICI de Wilmington, Delaware. Se observa que el valor de acidez en el punto final de la reacción es típicamente de 10 a 36 meq de KOH/g de alquido (miliequivalentes de hidróxido de potasio por gramo de alquido). Este material puede utilizarse directamente como 35 formador de película.

Ejemplo 2

Maleato de bisfenol-A propoxilado

40 Se cargó un reactor de acero inoxidable de 189 l con 159,68 kg de bisfenol-A propoxilado (disponible en Milliken Chemical de Inman, Carolina del Sur) y 20,33 kg de anhídrido maleico (disponible en Huntsman Specialty Chemical). Para estabilidad, se añadieron 18 g (100 ppm) de hidroquinona (HQ) (disponible en Aldrich Chemical Company) al reactor. Se calentó después la mezcla en atmósfera de nitrógeno a 79°C durante 2,5 horas, después a 135°C durante 3,5 45 horas. Se determinó el punto final de esta reacción mediante el valor de acidez; se consideró completada la reacción cuando el valor de acidez alcanzó un nivel de 63,6 meq de KOH/g de alquido y no se observó más anhídrido maleico mediante espectroscopía infrarroja. La viscosidad de este producto se encuentra en el intervalo de 0,10 a 0,13 Pa.s a una temperatura de 93°C, medida por un viscosímetro de cono y placa de ICI. Este material puede utilizarse directamente como 50 formador de película.

Ejemplo 3

Maleato de alcohol alílico propoxilado

55 Se cargó un reactor de acero inoxidable de 57 l con 15,49 kg de alcohol alílico propoxilado (disponible en Arco Chemical Company de New Town Square, Pensilvania) y 9,88 kg de anhídrido maleico (disponible en Huntsman Specialty Chemical). Para estabilidad, se añadieron 2,53 g (100 ppm) de HQ al reactor. Se calentó la mezcla en atmósfera de nitrógeno a 121-149°C durante 4 horas. El punto final de la reacción fue cuando el valor de acidez alcanzó un nivel de 263,4 meq de KOH/g de alquido y no se observó más anhídrido maleico mediante espectroscopía 60 infrarroja. La viscosidad de este producto se encuentra en el intervalo de 0,10-0,13 Pa.s a una temperatura de 93°C, medida por un viscosímetro de cono y placa. Este material puede utilizarse directamente como formador de película.

Ejemplos 4A-K

65 *Sistemas epóxido de baja viscosidad (no según la reivindicación 14)*

Un formador de película basado en epóxido típico contiene uno o más epóxidos que están disponibles en Shell Chemical Company, por ejemplo, resina EPON 8121, resina EPON SU-2.5, resina EPON 160, modificador HELOXY 62

ES 2 298 326 T3

(cresilglicidiléter), modificador HELOXY 67 (digicidiléter de 1,4-butanodiol) y modificador HELOXY 505 (poliglicidiléter de aceite de ricino). Todos los sistemas formadores de película basados en epóxido enumerados a continuación tienen una viscosidad inferior a 0,05 Pa.s a temperatura ambiente. Los porcentajes especificados están en porcentajes en peso (todos los porcentajes y relaciones dados a lo largo de esta memoria descriptiva son en peso, a menos que se indique otra cosa).

- (A) 100% de modificador HELOXY 67
- (B) 98% de modificador HELOXY 67, 2% de modificador HELOXY 62
- (C) 90% de modificador HELOXY 67, 10% de modificador HELOXY 62
- (D) 98% de modificador HELOXY 67, 2% resina EPON 160
- (E) 90% de modificador HELOXY 67, 10% de resina EPON 160
- (F) 98% de modificador HELOXY 67, 2% de resina EPON SU-2.5
- (G) 90% de modificador HELOXY 67, 10% de resina EPON SU-2.5
- (H) 97% de modificador HELOXY 67, 3% de modificador HELOXY 505
- (I) 100% de modificador HELOXY 62
- (J) 70% de modificador HELOXY 62, 30% de resina EPON 8121
- (K) 65% de modificador HELOXY 62, 30% de resina EPON 8121, 5% de resina EPON SU-2.5.

30 Ejemplo 5

Epóxido de alta viscosidad (no según la reivindicación 14)

Además de los sistemas epóxido anteriormente citados, es un sistema formador de película epóxido a alta temperatura y alta viscosidad ejemplar una mezcla 1:1 de resina epóxido DER 337 (disponible en Dow Chemical) y Araldite GT7031 (disponible en Ciba-Geigy Corp. de Suiza). Este formador de película tiene una viscosidad de 0,35-0,45 Pa.s a 93°C, como se determina utilizando un viscosímetro Brookfield.

40 Ejemplo 6

Uretano de alilo propoxilado (no según la reivindicación 14)

Se cargó un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas de 12 l, equipado con una manta de calentamiento, un condensador Freidrich, un embudo de adición de 1 l, un agitador eléctrico suspendido y una sonda de temperatura por termopar, con 3,63 kg (21,6 mol) de Desmodur H (hexametilendiisocianato, disponible en Bayer Chemical de Pittsburgh, Pensilvania). Se añadió a éste 0,5 g (50 ppm) de dilaurato de dibutilestaño (disponible en Aldrich Chemical Company). A continuación, se añadieron 6,37 kg (43,6 mol) de propoxilato de alilo ARCAL 1375 (alcohol alílico propoxilado, disponible en Arco Chemical Company) mediante el embudo de adición. Se añadió gota a gota el propoxilato de alilo y se mantuvo la temperatura a 80°C, variando la velocidad de adición y la temperatura de la manta de calentamiento. Cuando se completó la adición, se mantuvo la temperatura del reactor a 80°C durante tres (3) horas o durante el tiempo hasta que desapareciera el pico de número de onda 2200 en el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción, correspondiente a los grupos isocianato del Desmodur H. Este formador de película puede utilizarse directamente sin purificación o manipulación adicional.

55 Ejemplos 7 y 8

Formadores de película fusibles

60 Ejemplo 7

Maleato de bisfenol-A propoxilado/TONE 0260

Se mezcló el maleato de bisfenol-A propoxilado del ejemplo 2 con TONE 0260 (un polímero de policaprolactona disponible en Union Carbide) en una relación en peso de 1:1. Esta mezcla es un sólido a temperatura ambiente, pero tiene una viscosidad de 0,05-0,25 Pa.s a una temperatura de 93-110°C.

Ejemplo 8

Maleato de alcohol alílico propoxilado/TONE 0260

- 5 Se mezcló el maleato de alcohol alílico propoxilado del ejemplo 3 con TONE 0260 en una relación en peso de 1:1. Esta mezcla es sólida a temperatura ambiente, pero tiene una viscosidad de 0,05-0,25 Pa.s a una temperatura de 93-110°C.

Ingredientes opcionales

- 10 Además de, o en lugar de, otros modificadores de la viscosidad tales como los citados anteriormente, puede utilizarse también ácido n-butilámico como modificador, que es adecuadamente reactivo con materiales termoplásticos o termoendurecibles para reducir la viscosidad del formador de película y del tratamiento químico global. Se preparó un modificador reactivo con ácido ámico preferido de la siguiente manera:

- 15 Se cargó un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas de 2 litros, equipado con una manta de calentamiento, un condensador Friedrich y una sonda de temperatura por termopar, con 150 g (1,53 mol) de anhídrido maleico (disponible en Huntsman Specialty Chemical) y 0,02 g de hidroquinona (disponible en Aldrich Chemical Co.). Se disolvieron estos sólidos mediante la adición de 350 ml de acetona (de alta pureza disponible en Aldrich Chemical).
- 20 Se agitó la solución de anhídrido maleico e hidroquinona en el reactor. Se añadió al reactor una solución de 111 g (1,51 mol) de n-butilamina (disponible en Aldrich Chemical) en 150 ml de acetona. Se añadió la solución de n-butilamina gota a gota, y se mantuvo la temperatura a 55°C variando la velocidad de adición y la temperatura de la manta de calentamiento. Una vez se completó la adición, se mantuvo la temperatura del reactor a 60°C durante 3 horas. Se retiró después la acetona a presión reducida y a 60°C por rotavapor. Se retiró el producto de ácido n-butilámico sólido del reactor en forma de un líquido a 90°C, que puede utilizarse directamente sin purificación ni manipulación adicional.
- 25 Se recristalizó con acetona una pequeña porción del ácido n-butilámico producido. El punto de ebullición del material recristalizado fue de 74,9°C, por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Agentes de acoplamiento

- 30 Para un tratamiento químico termoendurecible o termoplástico, el agente de acoplamiento comprende un sustrato orgánico funcionalizado (concretamente, al menos un grupo funcional orgánico unido a un sustrato orgánico). Los tipos ejemplares de sustratos orgánicos funcionalizados incluyen alcoholes, aminas, ésteres, éteres, hidrocarburos, siloxanos, silazanos, silanos, lactamas, anhídridos, carbenos, nitrenos, ortoésteres, imidas, enaminas, iminas, 35 amidas, imidas y olefinas. El sustrato orgánico funcionalizado es capaz de interaccionar y/o reaccionar con la superficie de las fibras a temperaturas elevadas (preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C) de modo que produzca suficiente acoplamiento o unión entre las fibras reforzantes y el material de matriz para conseguir las propiedades deseadas. La interacción implica la unión resultante de una fuerza atractora, tal como enlace de hidrógeno o enlace de Van der Waals. La reacción implica unión química, que es típicamente enlace covalente.
- 40 El sustrato orgánico funcionalizado puede ser también interactivo o reactivo con el material de matriz. Los agentes de acoplamiento ejemplares incluyen silanos tales como gamma-aminopropiltrimetoxisilano (A-1100), gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano (A-174) y gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (A-187), que están todos disponibles en Witco Chemical Company de Chicago, Illinois. Pueden utilizarse también agentes de acoplamiento no de silano. Al seleccionar uno o más sustratos orgánicos funcionalizados adecuados para el sistema de agente de acoplamiento, pueden obtenerse las propiedades mecánicas deseadas entre las fibras reforzantes y el material de matriz en el artículo compuesto.

- 45 Aunque no se pretende estar limitado por teoría alguna respecto a los tratamientos químicos, se proporciona a continuación una posible explicación de cómo pueden operar los tratamientos. Los agentes de acoplamiento de tipo silano se encuentran típicamente en tratamientos químicos basados en agua. Desde un punto de vista actual, con un agente de acoplamiento de tipo silano convencional, la porción alcoxisilano de la molécula experimenta hidrólisis para convertirse en un hidroxisilano o silanol, solubilizando en agua el agente de acoplamiento. Un extremo de la molécula reacciona o interacciona con la superficie de vidrio y el otro extremo de la molécula reacciona o interacciona con el material de matriz. Más particularmente, los agentes de acoplamiento que se han utilizado típicamente en la industria del vidrio son organosilanos que tienen una porción orgánica, que se cree que reacciona o interacciona con el polímero de matriz, y una porción silano, o más específicamente una porción silanol, que se cree que reacciona o interacciona con la superficie de vidrio. Además, en algunos casos, está generalmente aceptado que la porción orgánica de un organosilano es capaz de reaccionar (por ejemplo, enlace covalente o iónico) o interaccionar (por ejemplo, enlace de hidrógeno o de van der Waals) con la superficie de vidrio. En general, se cree que el enlace de hidrógeno y otras asociaciones son procedimientos termodinámicos (reversibles en condiciones de reacción suaves). En algunos casos, tales como cuando los silanoles se unen a una superficie de vidrio, el enlace químico se considera un procedimiento termodinámico. Por lo tanto, con la tecnología de agente de acoplamiento anterior, la unión de tratamientos químicos basados en agua con el vidrio ocurre en forma de un procedimiento termodinámico. Esto es debido a que los procedimientos convencionales se realizan habitualmente en condiciones relativamente suaves, y son habitualmente reversibles en un grado sustancial. En un procedimiento convencional, después de que las fibras de vidrio se recubren con un tratamiento químico basado en agua, las fibras recubiertas se empaquetan y se secan en una estufa. Mientras, en la estufa, existe el potencial de que algunos de los grupos funcionales orgánicos del agente de acoplamiento reaccionen irreversiblemente con algunos de los grupos funcionales orgánicos en el formador de

ES 2 298 326 T3

película. Esto no sucede en una gran extensión, sin embargo, debido a que las temperaturas de la estufa que se utilizan típicamente, aproximadamente 66-88°C, no son suficientemente altas.

En contraposición, con los tratamientos químicos exentos de disolvente según la presente invención, el procedimiento de unión o acoplamiento se vuelve de naturaleza más cinética. Es decir, la unión puede ocurrir en condiciones relativamente duras (por ejemplo a mayores temperaturas) y pueden implicar una reacción sustancialmente irreversible. Además, además de un agente de acoplamiento unido a la superficie de fibra, puede conformarse ahora una región de interfase entre las fibras reforzantes y el material de matriz del artículo compuesto. La región de interfase se conforma, al menos en parte, por el tratamiento químico aplicado. La región de interfase puede incluir también, total o parcialmente, una región alrededor de la fibra en que el tratamiento químico y el material de matriz han interaccionado y/o reaccionado entre sí. El tratamiento químico puede dispersarse o disolverse también completamente en el material de matriz circundante.

Aunque los agentes de acoplamiento de silano convencionales pueden utilizarse en los presentes tratamientos químicos, se cree que el mecanismo de su interacción o reacción con la superficie de vidrio difiere del que ocurre en procedimientos anteriores. Puesto que no hay esencialmente agua presente durante el presente procesamiento, los alcoxisilanos reaccionan directamente con la superficie de vidrio, proporcionando un enlace siloxano y liberando alcohol. Es más, existen evidencias experimentales (datos de RMN de protón) que sugieren que los alcoxisilanos no se hidrolizan en los presentes tratamientos químicos en las condiciones a las que se exponen cuando se procesan según la invención. Se cree que el grupo alcoxisilano del agente de acoplamiento utilizado en los presentes tratamientos químicos reacciona o interacciona con la superficie de vidrio de modo cinético formando un enlace siloxano y liberando alcohol. Por tanto, el presente procedimiento es cinético en lugar de termodinámico, como se evidencia por la observación de que se han obtenido buenas propiedades de compuesto tanto para compuestos termoendurecibles como termoplásticos cuando estaban presentes agentes de acoplamiento de alcoxisilano en los tratamientos químicos según la invención, mientras que se han obtenido propiedades de compuesto menos deseables para tanto compuestos termoendurecibles como termoplásticos cuando no estaban presentes agentes de acoplamiento de alcoxisilano en los tratamientos químicos.

Si un agente de acoplamiento de alcoxisilano en el presente tratamiento químico reacciona o interacciona con un vidrio recién formado u otra superficie de fibra reforzante mediante algún procedimiento cinético, entonces otros tipos de moléculas que contienen grupos funcionales suficientemente reactivos, tales como los observados anteriormente, reaccionarán o interaccionarán también con un vidrio u otra superficie de fibra reforzante mediante un procedimiento cinético. Además, estos mismos grupos funcionales que reaccionan o interaccionan con la superficie de vidrio u otra fibra mediante un procedimiento cinético pueden reaccionar o interaccionar con el resto del material orgánico en el tratamiento químico y/o en el material de matriz mediante un procedimiento cinético también. Esto puede servir entonces para formar una región de interfase en o muy cerca de la superficie de vidrio u otra fibra, y puede servir también para aumentar el peso molecular medio del tratamiento químico, confiriendo así características físicas deseables al producto de hebra de vidrio resultante. Por tanto, las ventajas de la presente invención incluyen la flexibilidad de utilizar una más amplia variedad de agentes de acoplamiento y de formar una región de interfase entre la fibra y la matriz.

Para que el artículo compuesto exhiba propiedades mecánicas deseables entre las fibras reforzantes y el material de matriz, el tratamiento químico es preferiblemente compatible con el material de matriz del artículo compuesto. En general, un tratamiento químico se considera compatible con el material de matriz si es capaz de interaccionar y/o reaccionar con el material de matriz. El formador de película de cualquier tipo de tratamiento químico aplicado puede comprender el mismo material polimérico que el material de matriz, y proporcionarse en una cantidad suficiente para formar parte o toda la matriz del artículo compuesto.

Los tratamientos químicos pueden ser miscibles con el material de matriz, en todo o en parte, y/o pueden conformar una fase separada del material de matriz. Si es una fase separada, el tratamiento químico dispuesto alrededor de cada fibra puede conformar una pluralidad de regiones de fase separadas dispersadas en el material de matriz y/o una sola región de fase separada que rodea su fibra correspondiente.

Cuando es deseable para el artículo compuesto estar preparado con un tipo de tratamiento químico y un tipo diferente de material de matriz, se utiliza preferiblemente un tratamiento químico de tipo termoendurecible con una matriz termoplástica. Un tratamiento químico de tipo termoendurecible de bajo peso molecular puede curar durante el procesamiento termoplástico y/o puede reaccionar con los extremos de cadena del material de matriz termoplástico. En consecuencia, dichos tipos de moléculas no plastificarán fácilmente el material de matriz termoplástico. Al seleccionar un tratamiento químico apropiado, debe observarse que algunos materiales termoplásticos de bajo peso molecular pueden plastificar resinas de matriz termoplástica cuando la estructura química de la resina de matriz termoplástica y el material termoplástico de bajo peso molecular son muy diferentes. Es un ejemplo de dichos materiales termoplásticos diferentes tereftalato de dibutilo como parte del tratamiento químico y polipropileno como material de matriz.

Opcionalmente, el tratamiento químico puede comprender adicionalmente un compatibilizador para mejorar la interacción y/o reacción entre el tratamiento químico y el material de matriz, haciendo así más compatibles (por ejemplo, más miscibles) con el material de matriz componentes y/o ingredientes poliméricos del tratamiento por otro lado no compatibles o menos compatibles. Cuando se utiliza un tratamiento químico termoendurecible o termoplástico con un material de matriz termoplástico, los compatibilizadores ejemplares incluyen los equivalentes de monómero

ES 2 298 326 T3

PBT tereftalato de di-n-butilo y éster dibenzoato de 1,4-butanodiol; los equivalentes de monómero PET tereftalato de dietilo y éster dibenzoato de etilenglicol; y los equivalentes de monómero de nailon caprolactona, el aducto de cloruro de adipilo y n-aminohexano y el aducto de 1,6-hexanodiamina y cloruro de hexanoilo.

5 Cuando se utiliza cualquier tipo de tratamiento químico con un material de matriz termoendurecible, es preferible utilizar un compatibilizador más reactivo. Por ejemplo, para un poliéster o viniléster termoendurecible, son compatibilizadores adecuados los diácidos y ésteres del sistema anhídrido trimelítico con metacrilato de glicidilo terminal. Los ejemplos específicos de compatibilizadores adecuados para poliésteres y vinilésteres termoendurecibles incluyen 10 ftalato de dialilo (DAP, que está comercialmente disponible), ácido isoftálico con metacrilato de glicidilo terminal, anhídrido-dodecinato trimelítico, aducto de alcohol bisalílico de ácido tereftálico y $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$, en la que n es un entero de 3 a 7 y m es 16 (por ejemplo, CBA-60, disponible en Witco Chemical de Chicago, Illinois). Para plásticos termoendurecibles basados en epóxido, pueden ser compatibilizadores adecuados ésteres basados en glicidol, tales como el metacrilato de glicidilo mismo, éster diglicidílico de ácido adípico, e isocianurato de triglicidilo (TGIC).

15 El tratamiento químico puede incluir también uno o más auxiliares de procesamiento para facilitar el uso del tratamiento químico en algún punto durante el procedimiento de fabricación y/o para optimizar las propiedades del artículo compuesto resultante. Para un tratamiento químico de tipo termoendurecible, el auxiliar de procesamiento puede incluir, por ejemplo, un reductor de la viscosidad para reducir la viscosidad del tratamiento químico de tipo 20 termoendurecible antes de aplicarlo a las fibras. El reductor de viscosidad está sustancialmente exento de disolvente y preferiblemente ayuda a curar un formador de película termoendurecible. Los auxiliares de procesamiento utilizados en el tratamiento químico de tipo termoendurecible pueden incluir, por ejemplo, estireno y peróxido. Los estirenos se utilizan preferiblemente para diluir el formador de película y participan en la reacción de termoendurecimiento. Los peróxidos funcionan preferiblemente como catalizador o agente de curado.

25 Opcionalmente, pueden emplearse también versiones no acuosas de otros tipos de aditivos utilizados típicamente para aprestar fibras de vidrio como auxiliares de procesamiento en los presentes tratamientos químicos. Por ejemplo, los auxiliares de procesamiento o aditivos pueden emplearse para ayudar a controlar la lubricación del haz o hebra de vidrio, controlar la cantidad relativa de estática generada o controlar la manejabilidad de la hebra o producto de haz 30 de vidrio. La lubricación puede modificarse añadiendo auxiliares de procesamiento o agentes lubricantes, por ejemplo, una emulsión de éster de polietilenglicol en aceite mineral (por ejemplo, Emerlube 7440, disponible en Henkel Textile Technologies de Charlotte, Carolina del Norte); polietilenglicoles, por ejemplo, PEG-400-MO (monooleato de polietilenglicol) y monoisoestearato de PEG-400 (disponible en Henkel Corporation); y estearato de butoxietilo (BES). Estos agentes lubricantes sirven para potenciar la funcionalidad del vidrio al actuar como lubricantes, y cuando 35 se utilizan juiciosamente tienen pocos efectos adversos, o ninguno, sobre las propiedades del artículo compuesto acabado. La generación de estática puede controlarse añadiendo auxiliares de procesamiento tales como polietileniminas, por ejemplo, Emery 6760-O y Emery 6760-U (disponibles en Henkel Corporation). La manejabilidad puede potenciarse con auxiliares de procesamiento tales como polivinilpirrolidona (por ejemplo, PVP K90, disponible en GAF Corporation de Wayne, Nueva Jersey), que puede proporcionar una buena integridad y cohesividad de hebra, y agentes 40 humectantes o tensioactivos tales como Pluronic L101 y Pluronic P105 (ambos disponibles en BASF Corporation), que pueden mejorar la capacidad del material de matriz de humedecer las fibras. Sin embargo, cualquier ingrediente presente tiene una formulación y se añade en una cantidad tal que el tratamiento químico permanezca exento de disolvente.

45 Las realizaciones preferidas de los procedimientos y dispositivos para aplicar los tratamientos químicos de la inventiva se describirán ahora adicionalmente con referencia a los dibujos. La Fig. 1 ilustra una realización de un dispositivo 20 para aplicar un tratamiento químico a fibras 10 utilizadas para preparar un artículo compuesto, e incluye 50 un mecanismo 22 conformador de fibras, tal como una cubeta 24 conformadora de fibras de vidrio convencional, que se adapta operativamente según la práctica bien conocida para conformar continuamente una pluralidad de fibras 12 reforzantes de vidrio a partir de una fuente de material de vidrio fundido en un crisol encima de la cubeta 24. En este procedimiento ejemplar, de las fibras 12 reforzantes de vidrio emana energía térmica durante un tiempo después de conformarse. Pueden utilizarse uno o más aplicadores 26, tales como un aplicador 28 de tipo de uno o dos rodillos y un depósito 30, para aplicar uno de los tratamientos químicos ejemplares descritos anteriormente a las fibras 12 55 reforzantes para conformar una pluralidad de fibras 32 recubiertas. Para que el procedimiento continúe funcionando después de aplicar el tratamiento químico, concretamente, sin romper un número sustancial de fibras 10, la viscosidad del tratamiento químico se hace suficientemente baja antes de aplicar o se hace que caiga en una cantidad suficiente después de aplicar como se discute anteriormente.

60 Se describen a continuación dos procedimientos alternativos para aplicar tratamiento químico a fibras 12 de vidrio recién conformadas. El procedimiento ejemplar 1 se utiliza cuando la viscosidad del tratamiento químico es relativamente baja a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, viscosidades de 0,15 Pa.s o inferiores a temperaturas de 66°C o inferiores). El procedimiento ejemplar 2 se emplea con tratamientos químicos de mayor viscosidad. Los tratamientos químicos que incluyen uno de los formadores de película de los ejemplos 1-4(K) y 6 anteriores pueden 65 utilizarse en el procedimiento 1. Los tratamientos químicos que incluyen uno de los formadores de película de los ejemplos 5, 7 y 8 pueden utilizarse con el procedimiento 2. Cualquier tratamiento químico utilizado en el procedimiento 1 puede utilizarse también en el procedimiento 2. Cualquier tratamiento químico que pueda utilizarse en el procedimiento 1 o el procedimiento 2 puede utilizarse también en el procedimiento 3, que es otro sistema ejemplar.

ES 2 298 326 T3

Procedimiento 1

Este procedimiento para aplicar un tratamiento químico emplea un equipamiento de conformación de fibra reforzante de vidrio convencional modificado en la zona alrededor del aplicador 26, de tal modo que la posición del aplicador 26 sea ajustable en un plano perpendicular a la corriente de las fibras 12 de vidrio (concretamente, el flujo de fibras 10) así como en el plano que contiene las fibras 10. El aplicador 26 se fija a un carro con ruedas mediante un brazo en voladizo. El carro está sobre raíles, de modo que pueda colocarse fácilmente a lo largo del eje perpendicular a la dirección de flujo de las fibras. Se conecta la parte superior del carro al cuerpo principal del carro mediante un montaje de gato de tijera y tornillo sin fin. Esto permite subir o bajar al aplicador 26 respecto a la cubeta 24. La posición del aplicador 26 puede ajustarse a lo largo de ambos ejes mientras el proceso está en funcionamiento. El tratamiento químico se almacena en un bidón metálico, tal como un balde de 19 l. El tratamiento químico se bombea a y desde el depósito aplicador 30 mediante una bomba peristáltica, tal como una Masterflex modelo nº 7529-8 equipada con un controlador de bomba Masterflex modelo nº 7549-50 y una pieza de tubo Masterflex nº 6402-73, todo disponible en Barnant Company (una división de Cole-Parmer en Barrington, Illinois). El aplicador 26 es de un diseño estándar para un procedimiento de conformación de fibra de vidrio, y consiste en un depósito 30 metálico que soporta un único rodillo 28 de grafito que tiene 7,6 cm de diámetro y está accionado por un motor eléctrico a velocidades en el intervalo de 0,9 a 6,1 m por minuto. Puede utilizarse una bomba alternativa para reemplazar la bomba peristáltica, tal como una bomba Zenith modelo nº 60-20000-0939-4, disponible en Parker Hannifin Corporation, Zenith Pump Division, Sanford, NC. Esta bomba alternativa es una bomba de tipo engranaje equipada con una alimentación calentada y un montaje de tubo flexible de retorno, y tiene generalmente los siguientes rasgos: recubierta con teflón, alta presión, 0,564 cm de diámetro interno x 183 cm de longitud, explosión a 83 MPa, presión operativa de 21 MPa, acero inoxidable, empalmes giratorios hembra JIC de rosca 7/16-20, 120 voltios, 300 vatios, 100 ohmios de RTD de platino, 183 cm de longitud de cable con conexión Amphenol nº 3106A-14S-06P, disponible en The Conrad Company, Inc., de Columbus, Ohio (el montaje de tubo flexible calentado es la diferencia entre los dos sistemas de bombeo alternativos (peristáltico frente a tipo engranaje)).

Procedimiento 2

En otro procedimiento ejemplar, se utiliza un aplicador de dos rodillos para aplicar tratamientos químicos de alta viscosidad a elevada temperatura en forma no acuosa. El aplicador de dos rodillos se fija en posición respecto al dispositivo de conformación de vidrio. La posición del aplicador de dos rodillos es esencialmente la misma que la encontrada en un procedimiento de conformación de fibra de vidrio estándar, que está aproximadamente a 127 cm de la cubeta.

El aplicador de dos rodillos incluye un rodillo aplicador secundario, que es el mayor de los dos rodillos, para transferir con medida el tratamiento químico a un rodillo aplicador primario menor. El rodillo primario se utiliza para aplicar directamente el tratamiento químico a las fibras. El diámetro relativamente pequeño del rodillo primario reduce el roce entre el rodillo y las fibras al proporcionar un área de contacto reducida entre ellos. La tensión en las fibras se reduce también debido a la reducción del roce. El grosor del tratamiento químico aplicado puede medirse controlando el hueco entre los rodillos primario y secundario, y proporcionando una cuchilla al rodillo menor. Dicho aplicador de dos rodillos se da a conocer en la patente de EE.UU. nº 3.817.728 de Petersen y en la patente de EE.UU. nº 3.506.419 de Smith *et al.*, cuyas descripciones se incorporan por referencia en la presente memoria descriptiva.

Procedimiento 3

En esta realización preferida, se utilizan conjuntamente un aplicador de dos rodillos del procedimiento 2 y la capacidad de ajuste posicional del procedimiento 1, junto con los sistemas de calentamiento y bombeo anteriormente descritos para el tratamiento químico. Se agrupan conjuntamente las fibras 32 recubiertas en una hebra 14 utilizando un mecanismo colector 34, tal como una ruleta de recogida convencional. Se utiliza un mecanismo de arrastre 36, tal como un par de ruedas de estirado contrapuestas convencionales, para extraer continuamente las fibras 12 de la cubeta 24 de manera bien conocida en la técnica. La hebra 14 puede bobinarse en un paquete (no mostrado) o cortarse en segmentos de la longitud deseada y almacenarse para un procesamiento posterior fuera de línea a un artículo compuesto. Como alternativa, la hebra 14 compuesta puede procesarse directamente a un artículo compuesto en línea con la etapa colectora.

Además de las fibras 12 reforzantes conformadas continuamente, las fibras 10 pueden comprender adicionalmente una pluralidad de fibras 13 de matriz preparadas a partir de un material de matriz adecuado. Si se utilizan fibras 13 de matriz, la etapa de aplicar el tratamiento químico puede incluir aprestar y/o preimpregnar las fibras 13 de matriz con el mismo o un diferente tratamiento químico que el aplicado a las fibras 12 reforzantes. Si se utilizan diferentes tipos de fibras 13 de matriz, puede ser también preferible aplicar un tratamiento químico diferente a cada tipo de fibra 13 de matriz. Igualmente, si se utilizan diferentes tipos de fibras 12 reforzantes, puede ser preferible aplicar un tratamiento químico diferente a cada tipo de fibra 12 reforzante. Pueden utilizarse las mismas técnicas y equipamiento para tratar químicamente cada tipo de fibra reforzante y fibra de matriz, tanto si se conforman continuamente como si se preconforman.

Ejemplos de tratamientos químicos

Se proporcionan a continuación ejemplos de tratamientos químicos para aplicar a fibras reforzantes de vidrio y diversas fibras de matriz, y son adecuados para uso con PBT, nílon y resinas de matriz de polipropileno. Las diversas

5 fibras de matriz se preparan a partir del mismo material que la resina de matriz correspondiente. Las referencias "CALOR" y "SIN CALOR" indican que los tratamientos químicos enumerados se calientan en un grado significativo o no, respectivamente, después de aplicarse a sus correspondientes fibras. Los tratamientos químicos siguientes para fibras de reforzamiento "SIN CALOR" pueden utilizarse también en fibras de matriz preparadas a partir la correspondiente resina de matriz. Cuando las fibras de vidrio conformadas continuamente alcanzan el aplicador en una localización

10 convencional (por ejemplo, estando el aplicador a una distancia significativa de la fuente de vidrio fundido), las fibras de vidrio siguen proporcionando algo de calor residual. Sin embargo, a esta distancia de la cubeta, la cantidad de calor que emana de las fibras puede no ser suficiente para tener un efecto significativo sobre algunos de los tratamientos químicos aplicados. La referencia de "SIN CALOR" cubre por lo tanto dicha situación.

15 Ejemplo A

(No según la invención)

Resina de matriz compuesta: PBT.

20

Formulación para fibras de reforzamiento:

(1) Para CALOR: 83% de modificador HELOXY 67, 10% de EPON SU-2,5, 5% de anhídrido maleico, 2% de A-25 1100;

(2) Para SIN CALOR: 95% de modificador HELOXY 67, 3% de modificador HELOXY 505 y 2% de A-1100.

30 Formulación para fibras de matriz:

(1) Para CALOR: 83% de modificador HELOXY 67, 10% de EPON 160 y 7% de DICY;

(2) Para SIN CALOR: 83% de modificador HELOXY 67, 10% de modificador HELOXY 62 y 7% de TGIC.

35

Ejemplo B

Resina de matriz compuesta: nílon.

40

Formulación para fibras de reforzamiento:

(1) Para CALOR: 44,5% de fumarato de PG con grupos hidroxi terminales, 44,5% de TONE 0260, 5% de DES-45 MODUR N-100, 5% de BES y 1% de A-1100 (no según la reivindicación 1);

(2) Para SIN CALOR: (a) 47% de maleato de bis-A propoxilado, 47% de TONE 0260, 5% de BES y 1% de A-1100; o (b) 99% de uretano de alilo propoxilado y 1% de A-1100.

50

Formulación para fibras de matriz ((b) no según la reivindicación 14):

(1) Para CALOR: (a) 90% de uretano de alilo propoxilado y 10% de ácido ámico; o (b) 90% de uretano de alilo propoxilado, 5% de fumarato de PG (hidroxi-terminal) y 5% de DESMODUR N-100 (no según la invención);

55

(2) Para SIN CALOR: 47,5% de maleato de bis-A propoxilado, 47,5% de TONE 0260 y 5% de BES.

Ejemplo C

60

Resina de matriz compuesta: polipropileno.

Formulación para fibras de reforzamiento:

(1) Para CALOR: (a) 68% de fumarato de PG, 20% de alcohol alílico propoxilado, 5% de anhídrido maleico, 5% de TBPB y 2% de A-1100 o A-174; o (b) 83% de fumarato de PG (hidroxi-terminal), 5% de DESMODUR N-100, 5% de anhídrido maleico, 5% de TBPB y 2% de A-1100 o A-174 (no según la reivindicación 1);

ES 2 298 326 T3

(2) Para SIN CALOR: (a) 88% de uretano de alilo propoxilado, 10% de EPON 8121 y 2% de A-1100; o (b) 90% de uretano de alilo propoxilado, 5% de ftalato de dialilo, 2% de anhídrido maleico, 2% de BPO y 1% de A-1100 (no según la reivindicación 14).

5

Formulación para fibras de matriz:

(1) Para CALOR: 91% de uretano de alilo propoxilado, 5% de ftalato de dialilo, 2% de anhídrido maleico y 2% de TBPP (no según la invención);

10

(2) Para SIN CALOR: (a) 90% de uretano de alilo propoxilado y 10% de EPON 8121; o (b) 91% de uretano de alilo propoxilado, 5% de ftalato de diarilo, 2% de anhídrido maleico y 2% de BPO (no según la invención).

15

La abreviatura DICY representa dicianodiimida, que es un agente de curado basado en amina a alta temperatura para resinas epóxido. Tanto el agente de curado DICY como el modificador reactivo ftalato de dialilo (para reducir la viscosidad) están disponibles en Aldrich Chemical Company. DESMODUR N-100 es un poliisocianato disponible en Witco Chemical Company. El fumarato de PG, maleato de bis-A propoxilato (maleato de bisfenol-A propoxilado), uretano de alilo propoxilado, alcohol alílico propoxilado y ácido ámico (concretamente ácido n-butilámico) pueden prepararse todos como se describe anteriormente. BES representa estearato de butoxietilo, que puede reemplazarse en los tratamientos químicos anteriores, total o parcialmente, por compuestos tales como el aducto de cloruro de adipoílo y n-aminohexano, o el aducto de 1,6-diaminohexano y cloruro de hexanoílo, caprolactona (disponible en Aldrich Chemical Co.) y ácidos ámicos, tales como ácido n-butilámico, y estos compuestos alternativos pueden realizar otras funciones además de la proporcionada por BES. TPBP y BPO son los peróxidos peroxibenzooato de *terc*-butilo y peróxido de benzoílo, respectivamente, y están disponibles en Akzo-Nobel Chemical Company de Chicago, Illinois. EPON 8121 es una resina epóxido de tipo bisfenol-A disponible en Shell Chemical Company.

20

25

Se aplicó el tratamiento químico de 99% de uretano de alilo propoxilado y 1% de A-1100 a fibras de vidrio, se conformaron las fibras recubiertas en una hebra compuesta, se sometió a recubrimiento de alambre la hebra compuesta o se revistió con una vaina de material de matriz termoplástico nailon, se cortó la hebra compuesta revestida en aglomerados y se moldearon por inyección los aglomerados en ejemplares de ensayo compuestos. Se conformaron los aglomerados compuestos revestidos utilizando el procedimiento de recubrimiento de alambre inventivo descrito con detalle a continuación. Las fibras de vidrio en estos ejemplares de ensayo compuestos no estaban completamente dispersadas en el material de matriz. Esta falta de dispersión completa de las fibras de vidrio de hebras individuales en el artículo compuesto finalizado indica que al menos una porción del tratamiento químico reaccionó suficientemente, en algún punto durante el procedimiento de fabricación, para evitar que las fibras se separaran y dispersaran en el material de matriz fundido durante el moldeo del artículo compuesto (concretamente, para mantener la cohesión de hebra). Para reducir su reactividad (concretamente, para reducir la cohesión de fibra en cada hebra compuesta durante el procedimiento de moldeado de artículo compuesto) y obtener así más dispersión de las fibras reforzantes en el material de matriz, el uretano de alilo propoxilado puede diluirse con otro formador de película, por ejemplo para un sistema de nailon, puede usarse TONE 0260 (una policaprolactona, disponible en Union Carbide Corp.).

30 Los siguientes son ejemplos adicionales de tratamientos químicos de tipo termoendurecible y de tipo termoplástico según la presente invención.

35

40 *Tratamiento químico basado en nailon (no según la invención)*

45 Se preparó un tratamiento químico de tipo termoplástico basado en nailon especialmente preferido depositando aproximadamente 9 kg de una policaprolactona, específicamente TONE 0260 (disponible en Union Carbide Corporation) y aproximadamente 9 kg de un poliéster alquílico, específicamente maleato de bisfenol-A propoxilado, en bidones metálicos separados de 19 l. Tras la completa fusión o liquefacción de estos dos materiales, se combinaron en un bidón calentado de 19 l y se agitó hasta que la mezcla se volvió homogénea. Se mantuvo la temperatura a o aproximadamente a 93°C con agitación constante hasta conseguir un mezclado completo (aproximadamente 30 minutos). Se retiró después el calentamiento y se dejó enfriar la mezcla hasta 88°C. Manteniendo la temperatura a 88°C, se añadieron aproximadamente 360 g del agente de acoplamiento aminosilano A-1100 (gamma-aminopropiltriethoxilano) a la mezcla con agitación constante. El tratamiento químico resultante contenía, en peso, 49-49,5% de TONE 0260, 49-49,5% en peso de maleato de bisfenol-A propoxilado y 1-2% de A-1100. Este tratamiento químico era sólido aproximadamente a 25°C, y tenía una viscosidad de 0,66 Pa.s a 75°C, 0,26 Pa.s a 100°C, 0,12 Pa.s a 125°C y 0,06 Pa.s a 150°C.

50

55 Se transfirió después el tratamiento químico con su recipiente al calentador de baldes descrito en el procedimiento 2 anterior, y se bombeó a un aplicador adecuado. Se atenuaron las fibras 12 de vidrio y se dejaron poner en contacto con el rodillo aplicador 28. Se transfirió después el tratamiento químico, a una temperatura de aproximadamente 115°C, sobre las fibras 12 vidrio. Se agruparon las fibras 12 en una ruleta 34 convencional y se bobinaron en un mandril, haciendo un paquete de bordes cuadrados, y se dejó enfriar.

60

65 El paquete resultante es estable y transportable, y el mechado transcurre bien. La hebra 14 compuesta resultante puede someterse a recubrimiento de alambre y cortarse en aglomerados para uso eventual en aplicaciones de moldeo por inyección.

Tratamiento químico basado en PBT (no según la invención)

5 Se preparó un tratamiento químico de tipo termoplástico basado en PBT especialmente preferido depositando 17,28 kg de diglicidiléter de 1,4-butanodiol (HELOXY 67) en un bidón metálico de 19 l. Se añadieron a éste 540 g de poliglicidiléter de aceite de ricino (HELOXY 505). Se añadieron a esta mezcla 180 g de A-1100 (gamma-aminopropiltrióxido de silano) como agente de acoplamiento. El tratamiento químico resultante contenía, en peso, 96% de HELOXY 67, 3% de HELOXY 505 y 1% de A-1100. Se agitó esta mezcla hasta que se volvió homogénea. Después, se transfirió con su recipiente a un calentador de baldes, tal como el del procedimiento 1 (aunque no es necesario calentar este tratamiento químico para procesarlo). Para aplicar este tratamiento químico, se sube el aplicador 26 a 10 20,32-25,4 cm de la cubeta 24.

Tratamiento químico basado en poliéster o viniléster

15 Se prepara un tratamiento químico de tipo termoendurecible basado en poliéster o viniléster especialmente preferido depositando 6,75 kg de epóxido DER 337 (una resina epóxido de bisfenol-A, disponible en Dow Chemical Company) en un bidón metálico de 19 l. Se calienta este material a 104°C y se agita hasta que todos los sólidos se licuan completamente. Se añaden a este líquido 6,75 kg de epóxido Araldite GT7013 (una resina epóxido de bisfenol-A, disponible en Ciba Geigy Corporation). Se añade lentamente la Araldite con una gran cantidad de agitación durante 20 un periodo de dos horas. Tras la completa disolución del epóxido Araldite, se deja enfriar la mezcla al aire a 93°C, y se añaden 0,76 kg de Pluronic L101 (un tensioactivo copolimérico de óxido de etileno/óxido de propileno, disponible en BASF) y 2,21 kg de Pluronic P105 (un tensioactivo copolimérico de óxido de etileno/óxido de propileno, también disponible en BASF). Se añaden también en ese momento 1 kg de PEG 400 MO (monooleato de polietilenglicol, disponible en Henkel Corporation) y 0,5 kg de estearato de butoxietilo (BES) (disponible en Stepan Company de Northfield, Illinois). Se deja enfriar adicionalmente la mezcla con agitación continua hasta una temperatura de 25 71-77°C, en cuyo punto se añaden 2 kg de A-174 (gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, disponible en Witco Chemical Corporation). Finalmente, se añaden 20 g de Uvitex OB (un agente abrillantador fluorescente disponible en Ciba-Geigy de Hawthorne, Nueva York) a la mezcla con agitación para facilitar una buena dispersión. El tratamiento químico resultante contiene, en peso, 33,78% de epóxido DER 337, 33,78% de epóxido Araldite GT7013, 3,79% de Pluronic L101, 11,05% de Pluronic P105, 5% de PEG 400 MO, 2,5% de BES, 0,10% de Uvitex OB y 10% de A-30 174. Se transfiere después el tratamiento químico con su recipiente a un calentador de baldes como se describe en el procedimiento 2.

Tratamiento químico basado en epóxido (no según la invención)

35 La formulación para este ejemplo de un tratamiento químico de tipo termoendurecible es como se describe anteriormente para tratamientos químicos de tipo termoendurecible basados en poliéster y viniléster, excepto porque se utiliza A-187 (gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, disponible en Witco Chemical Company) en lugar de A-174.

Tratamiento químico basado en poliéster o viniléster de dos silanos

40 La formulación para este ejemplo de un tratamiento de tipo termoendurecible que tiene multicompatibilidad (compatibilidad con poliéster, viniléster o epóxido) es como se describe para el tratamiento químico de tipo termoendurecible basado en poliéster o viniléster descrito anteriormente, excepto porque el sistema de acoplamiento de silano consiste en 1,25 kg (5% en peso) de A-187 y 1,25 kg (5% en peso) de A-174, en lugar de A-174 solo.

45 En la realización preferida mostrada en la Fig. 3, se preconforman las fibras 13 de matriz y después se intercalan con las fibras 12 reforzantes antes de agruparse en una hebra 14 compuesta. Como alternativa, las fibras 13 de matriz pueden conformarse continuamente en línea con las fibras 12 reforzantes. Las fibras 13 de matriz conforman en última instancia parte o toda la matriz de un artículo compuesto resultante. Las fibras 10 pueden comprender tanto fibras 50 12 reforzantes conformadas continuamente como preconformadas, o sólo fibras reforzantes preconformadas. Si se utilizan fibras 12 reforzantes preconformadas, pueden procesarse directamente a una hebra 14 que contiene sólo las fibras 12 reforzantes preconformadas. Dichas fibras 12 reforzantes preconformadas pueden intercalarse también con cualquier otro tipo de fibras de la misma manera, o similar, que las fibras 13 de matriz preconformadas mostradas en la Fig. 3. Aunque se muestran sólo dos bobinas o paquetes de fibras preconformadas, se entiende que puede suministrarse 55 cualquier número adecuado de paquetes de fibras preconformadas de la manera ilustrada u otra manera adecuada.

60 Puede utilizarse el mismo aplicador 26 para tratar químicamente tanto las fibras preconformadas (por ejemplo, las fibras de matriz preconformadas indicadas por las líneas de puntos 13') como las fibras conformadas continuamente (por ejemplo, las fibras 12 de matriz preconformadas) antes de agrupar las fibras en una hebra 14. Como alternativa, puede utilizarse un aplicador 26' separado para tratar químicamente las fibras preconformadas (por ejemplo, las fibras de matriz 13 preconformadas). Si se utiliza un aplicador 26' separado, el mecanismo colector 34 puede incluir una barra o rodillo 39 para ayudar a intercalar conjuntamente las fibras 12 y 13 antes de agruparse en una hebra 14. Las fibras preconformadas y las fibras conformadas continuamente pueden tratarse químicamente juntas utilizando el mismo aplicador o separadamente utilizando diferentes aplicadores, por ejemplo, como se describe en la solicitud 65 de patente de EE.UU. nº de serie 08/527.601, presentada el 13 de septiembre de 1995, cuya descripción se incorpora como referencia. Como alternativa, algunas de las fibras 10, por ejemplo, fibras 13 de matriz, pueden agruparse conjuntamente con las fibras 32 recubiertas sin aplicar primero un tratamiento químico.

El tratamiento químico aplicado puede calentarse antes, durante y/o después de la etapa de agrupamiento de las fibras. Si se comporta como un plástico termoendurecible, el tratamiento químico aplicado puede termocurarse parcial o totalmente en algún punto durante la conformación de la hebra 14 compuesta. Cuánto y cuándo se termocura un tratamiento químico de tipo termoendurecible aplicado depende del tipo de artículo compuesto que se esté preparando a partir de la hebra 14. Por ejemplo, una hebra 14 compuesta, con termocurado total, parcial o ninguno del tratamiento químico aplicado, puede cortarse en una pluralidad de tramos discretos cortos, mezclarse en un compuesto de moldeo y moldearse por inyección a un artículo compuesto.

Para tramos cortados de la hebra 14, se cura suficientemente un tratamiento químico aplicado, si acaso, para asegurar que los tramos cortos de la hebra 14 compuesta permanecen cohesivos (concretamente, que las fibras 10 permanecen juntas) durante el procesamiento posterior. Cuando se comporta como un plástico termoendurecible o es termocurable de otro modo, el tratamiento químico aplicado sobre las fibras recubiertas preferiblemente se cura sólo parcialmente durante la formación de la hebra 14 compuesta. El curado del tratamiento químico aplicado se completa preferiblemente en un procesamiento posterior en línea o fuera de línea (por ejemplo, extrusión por estirado, bobinado de filamento, moldeo por inyección de transferencia, moldeo por compresión, etc.) de la hebra 14 compuesta a un artículo compuesto. Un tratamiento químico de tipo termoendurecible permanece preferiblemente sólo parcialmente curado hasta la conformación del artículo compuesto, porque si el peso molecular del tratamiento químico se aproxima a infinito (concretamente, se maximiza) durante la conformación de la hebra 14 compuesta, entonces la hebra 14 puede no ser procesable adicionalmente en aplicaciones de conformación de compuesto aguas abajo. Dicho curado parcial puede conseguirse seleccionando ingredientes que no reaccionarán totalmente entre sí en las condiciones presentes durante el procedimiento de conformación de hebra compuesta. Puede conseguirse también seleccionando las cantidades relativas de los ingredientes reactivos del tratamiento químico de modo que al menos uno de los constituyentes termoendurecibles en el tratamiento químico (por ejemplo, una resina) permanezca sólo parcialmente reaccionado o curado hasta la formación del artículo compuesto (por ejemplo, controlando la estequiometría del tratamiento químico). Un tratamiento químico exemplar que tiene al menos un constituyente reactivo que puede permanecer sólo parcialmente reaccionado o curado durante el procedimiento de formación de hebra comprende aproximadamente 85% en peso de fumarato de PG, aproximadamente 10% en peso de estireno y aproximadamente 5% en peso de peroxibenzoato de *terc*-butilo.

En los tratamientos químicos enumerados en los ejemplos A-C anteriores, hay representadas varias especies reactivas. Aunque en la mayoría de los casos es preferible para algunas especies químicas no reaccionadas permanecer sobre la hebra 14 al final del procedimiento de conformación de hebra, en algunos casos puede ser preferible, por ejemplo en los tratamientos químicos enumerados anteriormente que contienen isocianatos o ácidos ámicos, que las especies químicas reaccionen totalmente cuando están en la forma de hebra. Con los isocianatos, si hay un diol presente y en suficiente cantidad (por ejemplo, aproximadamente 20 veces el número de grupos isocianato) y si el tratamiento químico se aplica a una temperatura de superficie de fibra suficientemente alta, los grupos isocianato reaccionarán totalmente en la hebra 14 compuesta. Igualmente, si las condiciones de reacción son correctas (por ejemplo, alta temperatura y concentración relativamente baja), el ácido ámico en un tratamiento químico se convertirá probablemente en imida.

Puede prepararse un tratamiento químico que comprende aproximadamente 45% en peso de fumarato de PG, aproximadamente 50% en peso de estireno y aproximadamente 5% en peso de peroxibenzoato de *terc*-butilo. Esto representa una formulación de resina de poliéster que puede aplicarse a fibras de vidrio utilizando un equipo aplicador como se describe anteriormente en los procedimientos 1-3, y que puede curarse a una masa dura en una hebra 14 de fibra vidrio tras la adición del calor que emana de fibras de vidrio recién formadas. Al retirar aproximadamente un 90% del estireno, este tratamiento químico de resina de poliéster puede volverse sólo parcialmente curable cuando se aplica a fibras. Puede prepararse un tratamiento químico adicional que comprende aproximadamente 35% en peso de la resina epóxido Epon 828, disponible en Shell Chemical Company, aproximadamente 35% en peso del modificador epóxido reactivo HELOXY 505, aproximadamente 28% en peso de anhídrido maleico y aproximadamente 2% en peso de A-1100. Esta formulación de resina epóxido puede aplicarse a fibras de vidrio utilizando cualquiera de los equipamientos aplicadores descritos anteriormente, y curarse a una masa dura sobre una hebra 14 de fibra de vidrio tras la adición del calor que emana de fibras de vidrio recién conformadas. Al retirar aproximadamente un 90% de todo el anhídrido maleico, este tratamiento químico con resina epóxido puede volverse sólo parcialmente curable cuando se aplica a las fibras.

Al subir el aplicador 26 a una posición más cercana al calor que emana del vidrio fundido (por ejemplo, la hilera 24), se ha observado que cae la viscosidad de un tratamiento químico de tipo termoplástico sobre la superficie del rodillo aplicador 28 (concretamente, cuando el rodillo 28 entra en contacto con las fibras 10 de vidrio), así como la de aquel sobre la superficie de las fibras 12 de vidrio. Un tratamiento químico de tipo termoendurecible que se comporta como un termoplástico en esta etapa del procedimiento experimentará también dicha reducción de su viscosidad. Se han observado gradientes de viscosidad del tratamiento químico a lo largo de la superficie del rodillo aplicador 28. Se ha encontrado que la viscosidad es mínima detrás del abanico de fibras 10 de vidrio, y parece aumentar hacia cada extremo del rodillo 28.

Para la realización de la Fig. 1 del dispositivo 20, el aplicador 26 se sitúa adyacente o suficientemente cercano de otro modo a la cubeta 24 para que el tratamiento químico se aplique cuando las fibras 12 estén a una temperatura suficientemente alta (concretamente, de las fibras 12 emana suficiente energía térmica) para causar la caída de viscosidad deseada y/o el grado de termocurado deseado mediante reticulación o aumento de otro modo del peso molecular del tratamiento químico aplicado. Al mismo tiempo, el aplicador 26 se sitúa preferiblemente suficientemente alejado de la

cubeta 24 para que el tratamiento químico se aplique mientras las fibras 12 están a una temperatura que no causará un daño significativo al tratamiento químico (por ejemplo, descomposición de cualquier producto o compuesto orgánico). De este modo, la hebra 14 resultante puede proporcionarse con las propiedades deseadas para procesamiento posterior a un artículo compuesto.

5 Las temperaturas de fibra ejemplares para aplicar los tratamientos químicos son temperaturas de hasta aproximadamente 350°C, siendo posible aplicar algunos tratamientos a temperaturas aún mayores sin degradarse significativamente ni dañarse de otro modo. Pueden utilizarse temperaturas de fibra del orden de aproximadamente 150°C, o incluso inferiores. Para proteger el tratamiento químico aplicado y causar que ocurra al menos uno de los dos cambios deseados anteriores en el tratamiento químico aplicado, las fibras 12 están preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C. Se han obtenido resultados satisfactorios cuando la viscosidad del tratamiento químico de cualquier tipo cae de aproximadamente 0,2 Pa.s a aproximadamente 0,4 Pa.s a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C.

10 15 Para las fibras 12 reforzantes de vidrio extraídas de una hilera 24 convencional que tienen un rendimiento normal, el aplicador 28 se dispone preferiblemente de modo que el tratamiento químico se aplique a las fibras 12 de vidrio a un mínimo de aproximadamente 7,62 cm, y típicamente aproximadamente a 15,24 cm o más desde la cubeta 24 (concretamente, desde donde las fibras 12 salen de la hilera). El tratamiento químico puede aplicarse a las fibras 12 reforzantes de vidrio a una distancia de aproximadamente 20,32 cm a aproximadamente 25,4 cm desde la cubeta 24.

20 20 La localización exacta del aplicador 26 respecto a la cubeta 24 depende, por ejemplo, del tipo de cubeta 24 utilizado (por ejemplo, del número de fibras que se extraen de la hilera), de la temperatura del material de vidrio fundido, del tipo de tratamiento químico que se está aplicando, de las propiedades deseadas de la región de interfase alrededor de las fibras 12 reforzantes, de las propiedades deseadas para la hebra 14 resultante y, en última instancia, del artículo compuesto.

25 Respecto a la Fig. 2, un dispositivo 38 incluye los componentes del dispositivo 20 anteriormente descrito y un conservador del calor 40. En consecuencia, los componentes del dispositivo 38 se designan igual o similarmente a los del dispositivo 20 con los mismos números de referencia. El conservador del calor 40 se dispone, parcial o completamente, al menos alrededor de las fibras 12, y se adapta utilizando técnicas convencionales para mantener la energía térmica que emana de la superficie de las fibras 12 durante un periodo más largo de tiempo y a una distancia mayor del mecanismo 22 de formación de fibras. Se han obtenido resultados satisfactorios con una cubeta 24 de fibra de vidrio de bajo rendimiento utilizando un conservador del calor 40 ejemplar hecho de lámina metálica conformada en forma de caja rectangular de extremos abiertos que tiene una longitud de aproximadamente 38,1 cm, una anchura de aproximadamente 7,62 cm y una altura de aproximadamente 40,64 cm. Una cubeta 24 de fibra de vidrio de bajo rendimiento conforma típicamente fibras 12 reforzantes de vidrio a una velocidad menor o igual a aproximadamente 13,62-18,16 kg/h. Se dispone el conservador del calor 40 con forma de caja entre el mecanismo conformador de fibra 22 y el aplicador 26 de modo que al menos las fibras 12 se extraen a través de sus extremos abiertos 42 y 44. Preferiblemente, el conservador del calor 40 es suficientemente aislante para mantener la superficie de cada fibra 12 a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C en el momento en el que el aplicador 26 aplica el tratamiento químico a las fibras 12.

40 45 El uso de dicho conservador del calor 40 es particularmente ventajoso cuando se está utilizando una cubeta 24 conformadora de fibra de vidrio continua de bajo rendimiento. La cantidad de energía térmica que se está almacenando por las fibras 12 conformadas utilizando una cubeta 24 de bajo rendimiento es menor que la almacenada por las fibras 12 conformadas utilizando una cubeta de rendimiento normal o alto. Por tanto, el conservador del calor 40 permite que las fibras 12 conformadas utilizando una cubeta de bajo rendimiento se mantengan a la temperatura necesaria para causar la reacción deseada (caída de la viscosidad y/o al menos termocurado parcial) en el tratamiento químico aplicado. El conservador del calor 40 puede modificarse para disponerse por encima o incluso muy por debajo en la línea del aplicador 26 para mantener las fibras 12 a una temperatura de superficie elevada deseada en un punto por encima o por debajo en la línea del aplicador 26. Por ejemplo, podría disponerse otro conservador del calor de estructura similar al conservador del calor 40, parcial o completamente, alrededor de las fibras recubiertas 32 y entre el aplicador 26 y el mecanismo colector 34. El uso de dicho conservador del calor adicional puede ser deseable cuando se necesita un curado adicional de los tratamientos químicos antes de agrupar la hebra 14, por ejemplo en una bobina, o procesarse posteriormente de otro modo. Se describe en la patente de EE.UU. nº 5.055.119 un ejemplo de un medio que puede ser útil como dicho conservador del calor en la presente invención, en particular, tras aplicar el tratamiento químico a las fibras, cuyas descripciones se incorporan por referencia en el mismo.

50 55 La energía utilizada en el calentamiento del tratamiento químico aplicado puede estar proporcionada al menos parcialmente, si no completamente, por la energía térmica que emana de las fibras 32 recubiertas. Por ejemplo, el calor residual que emana de, o que permanece en, las fibras de vidrio conformadas continuamente puede proporcionar una cantidad sustancial de energía térmica. El calor residual que emana de fibras 13 de matriz polimérica conformadas continuamente puede utilizarse similarmente para efectuar los cambios deseados en un tratamiento químico aplicado.

60 65 Al utilizar la energía térmica que emana de las fibras 32 para suministrar al menos parte de la energía térmica necesaria, se reduce la viscosidad del tratamiento químico aplicado y/o se termocura al menos parcialmente desde la superficie de las fibras 32 recubiertas hacia fuera a través de al menos parte del tratamiento químico aplicado. El calentamiento desde la superficie de fibra hacia fuera es un modo especialmente preferido y eficaz de calentar el tratamiento químico aplicado y para ayudar a optimizar la unión entre el tratamiento químico y la superficie de las

ES 2 298 326 T3

fibras 32 recubiertas. Además, el calentamiento desde la superficie de las fibras 32 recubiertas hacia fuera permite una mayor versatilidad en la ingeniería de la región de interfase formada por el tratamiento químico aplicado entre cada una de las fibras 32 recubiertas y el material de matriz del artículo compuesto.

- 5 Por ejemplo, calentar un tratamiento químico de tipo termoplástico desde el interior ayuda a asegurar que su viscosidad en la superficie de las fibras será suficientemente baja para obtener una humectación adecuada de la superficie de fibra. Además, calentar de esta manera un tratamiento químico termocurable aplicado permite que el tratamiento químico aplicado se cure totalmente sólo en su interfase con la superficie de fibra, reteniendo así una región externa de tratamiento químico sólo parcialmente curado o no curado, que puede curarse totalmente cuando y donde se deseé 10 durante el procesamiento posterior. Por ejemplo, puede ser deseable que esta región externa esté parcialmente curada o no curada para facilitar la unión entre el tratamiento químico y un material de matriz aplicado posteriormente, o entre las capas en contacto del tratamiento químico aplicado sobre fibras adyacentes.

El calor que emana de las fibras 12 se utiliza para calentar el tratamiento químico aplicado.

- 15 El tratamiento químico puede mantenerse frío antes de aplicar a las fibras 12 para permitir el uso de ingredientes muy reactivos y para ayudar a reducir el riesgo de degradación causada por el calor del tratamiento químico. La temperatura del tratamiento químico antes de aplicarse puede mantenerse inferior o igual a aproximadamente la temperatura ambiente por las mismas razones. El tratamiento químico puede mantenerse a la temperatura deseada mediante cualquier medio adecuado. Por ejemplo, puede sumergirse un serpentín de refrigeración (no mostrado) en el tratamiento químico. Cuando se están conformando fibras de vidrio conformadas continuamente, el dispositivo puede adaptarse también para rodear las fibras 12 de vidrio con una atmósfera inerte antes de aplicar el tratamiento químico. La atmósfera inerte debería ayudar a evitar la acumulación de humedad sobre la superficie de las fibras 12, inhibiendo así el craqueo inducido por la humedad y la pasivación causada por la humedad de especies potencialmente reactivas sobre 20 la superficie de fibra de vidrio. Puede no desearse una atmósfera inerte cuando se utiliza una cubeta de alto rendimiento o cualquier otra vez en que la temperatura de las fibras de vidrio sea suficientemente alta. Las fibras 12 de vidrio pueden rodearse con una atmósfera inerte utilizando el conservador del calor 40 (véase la Fig. 2) o una estructura similar para rodear las fibras de vidrio, con conducción de la atmósfera inerte al conservador del calor 40 a medida que las fibras 12 pasan a su través. Las atmósferas inertes adecuadas incluyen, por ejemplo, uno o una combinación 25 de gases de nitrógeno y argón.

Es una ventaja de los tratamientos químicos que pueden procesarse utilizando un equipamiento conocido de conformado de fibras, hebras y artículos compuestos.

- 30 35 Mediante la consideración de la descripción anterior y la puesta en práctica de la invención, las modificaciones apropiadas de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Por tanto, no se pretende limitar el alcance de la invención por la descripción detallada anterior o la descripción de las realizaciones preferidas, sino que ha de definirse mediante las siguientes reivindicaciones.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto compuesto, comprendiendo las etapas de:

5 aplicar una composición termoendurecible a una pluralidad de fibras que incluyen fibras reforzantes sintéticas o de vidrio para conformar fibras revestidas con composición aplicada, estando la composición sustancialmente exenta de disolvente y siendo sustancialmente no fotoendurecible; y

10 calentar la composición aplicada de modo que se reduzca la viscosidad de al menos una parte de la composición aplicada o se cure al menos parcialmente la composición aplicada, o ambas, para formar fibras revestidas, **caracterizado** porque la energía usada en calentar la composición la proporciona completamente la energía térmica que emana de la pluralidad de las fibras.

15 2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que la composición se aplica en una cantidad de un 0,1 a un 1% en peso para apresto la pluralidad de las fibras.

3. Un procedimiento como se define en la reivindicación 2, en el que la composición se aplica en una cantidad de un 2 a un 25% en peso para preimpregnar la pluralidad de las fibras.

20 4. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que la pluralidad de las fibras incluye además fibras de matriz polimérica.

25 5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que durante la etapa de aplicación las fibras reforzantes de vidrio están a una temperatura de 150 a 350°C.

6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 5, en el que la temperatura está en el intervalo de 200 a 300°C.

30 7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que las fibras reforzantes incluyen fibras reforzantes preconformadas, comprendiendo además el procedimiento la etapa de precalentar las fibras reforzantes preconformadas.

35 8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, que comprende además una etapa de agrupación de las fibras revestidas juntas dando una hebra compuesta.

9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 8, en el que la composición contiene un material orgánico y la hebra compuesta tiene un contenido en material orgánico de un 2 a un 25% en peso.

40 10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 8, que comprende además la etapa de conformado de la hebra compuesta dando un artículo compuesto que tiene la pluralidad de fibras dispuestas en una matriz conformada al menos en parte por la composición aplicada.

45 11. Un procedimiento como se define en la reivindicación 10, en el que la etapa de conformado está preconformada en línea con la etapa de agrupación.

12. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, que comprende además la etapa de agrupación de fibras reforzantes y fibras de matriz para proporcionar la pluralidad de fibras.

50 13. Un procedimiento como se define en la reivindicación 12, en el que la etapa de aplicación incluye revestir simultáneamente las fibras reforzantes y las fibras de matriz con la composición.

55 14. Una composición termoendurecible para aplicar a las fibras para su proceso en una hebra compuesta útil para su disposición en un material de matriz para formar un artículo compuesto reforzado con fibras mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo la composición:

un formador de película que comprende al menos uno de un monómero multifuncional y un monómero monofuncional de bajo peso molecular; y

60 un agente de acoplamiento que comprende un sustrato orgánico funcionarizado; siendo la composición al menos parcialmente termocurable, sustancialmente exenta de disolvente y sustancialmente no fotoendurecible, **caracterizada** porque el formador de película comprende un monómero seleccionado de poliésteres alquílicos, ésteres vinílicos, ácido ámico, especies reactivas de Diels-Alder y compuestos de transposición de Cope.

65 15. Una composición como se define en la reivindicación 14, que comprende además un auxiliar de procesamiento.

16. Una composición como se define en la reivindicación 15, en la que el auxiliar de procesamiento incluye un modificador de viscosidad funcional epóxido.

ES 2 298 326 T3

17. Una composición como se define en la reivindicación 15, en la que el auxiliar de procesamiento incluye butoxietilestearato.

5 18. Una composición como se define en la reivindicación 14, la cual es termocurable a una temperatura de 150 a 350°C.

19. Una composición como se define en la reivindicación 14, que tiene una viscosidad de hasta aproximadamente 0,3 Pa.s a una temperatura de 93 a 110°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

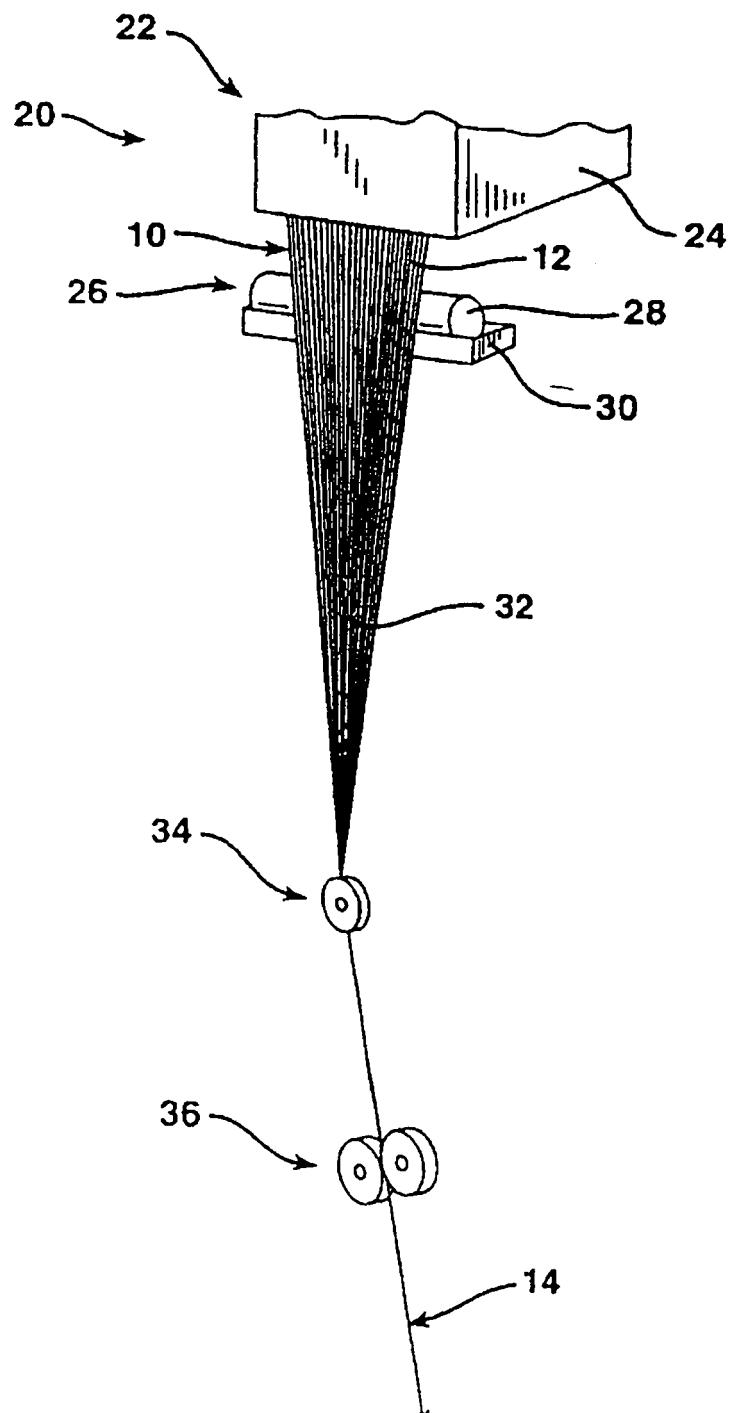


FIG. 2

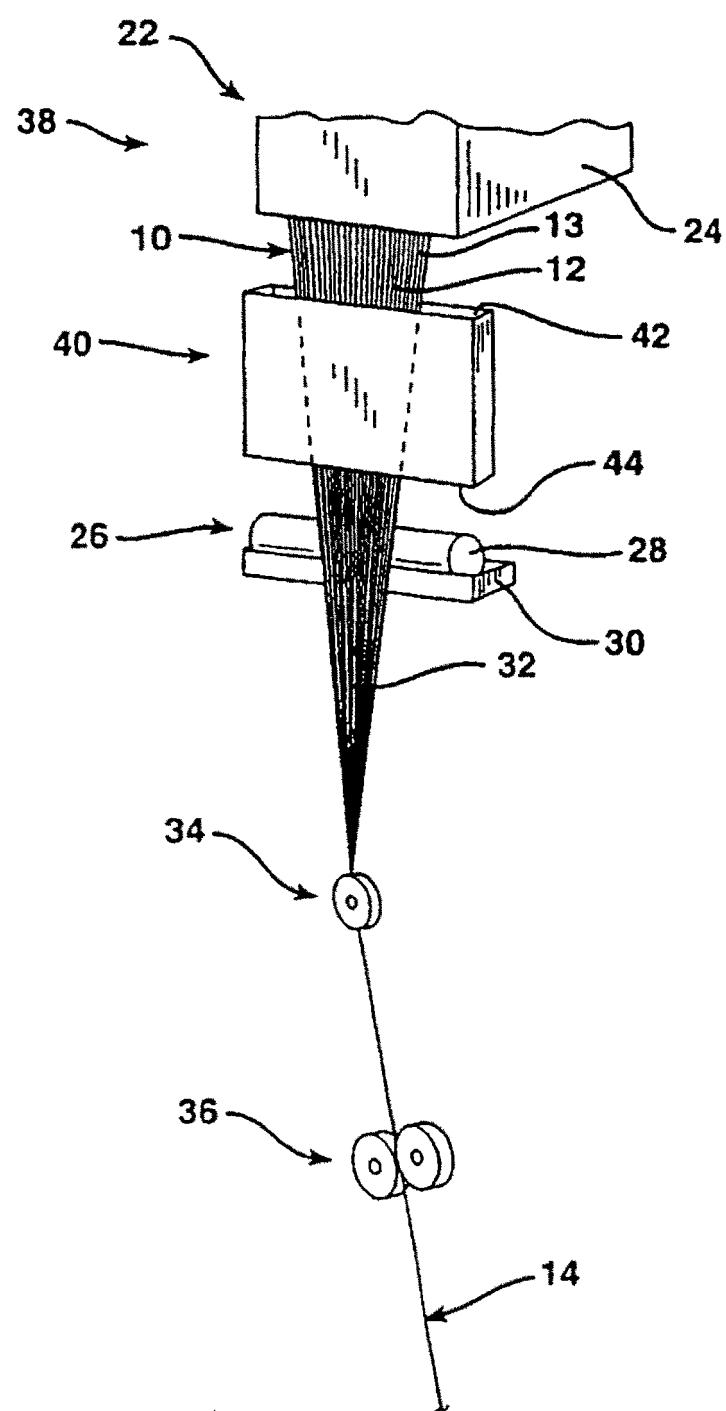


FIG. 3

