



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

(21) PI 0720887-1 A2



(22) Data de Depósito: 14/12/2007
(43) Data da Publicação: 25/03/2014
(RPI 2255)

(51) Int.Cl.:
C03C 25/26
C03C 25/32
C08K 5/54
C08K 13/08
C09D 7/12

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CALIBRAGEM PARA FIBRAS DE VIDROS **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2006 US 11/648.237

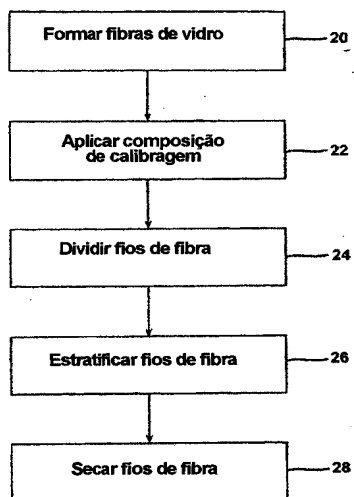
(73) Titular(es): Ocv Intellectual Capital, LLC

(72) Inventor(es): David M. Boles, Eric L. Vickery, William G. Hager

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007025651 de 14/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/085304de 17/07/2008



“COMPOSIÇÃO DE CALIBRAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO”

Campo Técnico e Aplicabilidade Industrial da Invenção

A presente invenção refere-se geralmente a uma composição de calibragem para reforçar materiais de fibra, e mais particularmente, a uma composição química para fibras de reforço estratificadas usadas para reforçar resinas termoendurecidas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Fibras de vidro são úteis em uma variedade de tecnologias. Por exemplo, fibras de vidro são comumente usadas como reforços em matrizes de polímero para formar plásticos ou compósitos reforçados com fibra de vidro. As fibras de vidro têm sido usadas na forma de filamentos contínuos ou estratificados, fios, fios de fibra, tecidos trançados, tecidos não trançados, malhas e musselina para reforçar polímeros. É conhecido na técnica que compósitos de polímero reforçados com fibra de vidro possui propriedades mecânicas mais elevadas comparados com compósitos de polímero não reforçados, desde que a superfície de fibra de reforço seja adequadamente modificada por uma composição de calibragem. Assim, melhor estabilidade de dimensão, intensidade e módulo tensores, intensidade e módulo de flexão, resistência a impacto, e resistência à deformação podem ser alcançados com compósitos reforçados com fibra de vidro.

Fibras de vidro estratificadas são comumente usadas como materiais de reforço em compósitos reforçados. Convencionalmente, fibras de vidro são formadas por fluxos de atenuação de um material de vidro fundido a partir de uma passagem ou orifício. Uma composição de calibragem aquosa, ou tratamento químico, é tipicamente aplicada às fibras de vidro após elas saírem da passagem. Uma composição de calibragem aquosa comumente contendo lubrificantes, agentes de acoplamento, e resinas de aglutinante de formação de filme é aplicada às fibras. A composição de calibragem provê às fibras a partir de abrasão de interfilamento e compatibilidade de promotores entre as fibras de vidro e a matriz na qual as fibras de vidro devem ser usadas.

As fibras de calibragem, úmidas, podem em seguida ser divididas e reunidas em fios em um rolete coletor e reunidas em um torniquete para formar embalagens ou tortas. As tortas de formação são aquecidas em um forno em uma temperatura de (212 °F) (100°C) a (270°F) (132,2°C) por 15 a 20 horas para remover água e curar a composição de calibragem na superfície das fibras. Após as fibras serem secas, elas podem ser transportadas para uma talhadeira onde as fibras são cortadas em segmentos de fio estratificado. Tal um processo é referido com um processo “fora de linha” porque as fibras são secas e cortadas após as fibras de vidro serem formadas. Os segmentos de fio estratificados podem ser misturados com uma resina polimérica e fornecidos a uma máquina de moldagem por injeção ou compressão para serem formados em compósitos de fibra de vidro reforçada

Embora os processo fora de linha atual forme um produto final adequado e vendá-

vel, o processo de fora de linha consome tempo não apenas na formação e estratificação que ocorrem em duas etapas separadas, mas também porque requer tempos de secagem compridos e extensivos para curar completamente a composição de calibragem. Assim, existe uma necessidade na técnica de um processo eficiente e de custo eficaz que complete a fabricação do produto em etapas contínuas com o processo de fabricação de vidro em um período de tempo mais curto.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É um objeto da presente invenção prover composições para um reforço de fibra usada para reforçar resinas termoendurecidas que inclui pelo menos um agente de acoplamento de silano e um ou mais agente de formação de filme de poliuretano. Em adição, a composição é livre de aditivos que são tipicamente incluídos em aplicações de calibragem convencionais para impor propriedades desejadas ou características para a composição de calibragem e/ou produto final formado a partir de fibras dimensionadas com a composição de calibragem. Formadores de filme adequados para uso na composição de calibragem inventiva incluem formadores de filme de poliuretano (bloqueados ou termoplásticos), formadores de filme de resina epóxi, poliolefinas, poliolefinas modificadas, poliolefinas funcionalizadas, e formadores de filme de resina de poliéster saturada e insaturada, ou sozinhos ou em qualquer combinação. O formador de filme de poliuretano pode estar na forma de uma dispersão aquosa, emulsão, e/ou solução de formadores de filme. As dispersões de poliuretano utilizadas na formulação de calibragem podem ser uma dispersão de poliuretano que é baseada ou não é baseada em um isocianato bloqueado. Em modalidades preferidas, a dispersão de poliuretano inclui um isocianato bloqueado. Na composição de calibragem inventiva, o isocianato preferivelmente desbloqueado em uma temperatura entre (200 °F) (93,33 °C) a (400 °F) (204,4 °C), e mais preferivelmente em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C). Exemplos de agentes de acoplamento de silano que podem ser usados na composição de tamanho podem ser caracterizadas pelos grupos funcionais amino, epóxi, vinila, metacrilóxi, ureído, isocianato, e azamido. Agentes de acoplamento que podem ser usados na composição de tamanho incluem aminosilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos. A composição de tamanho inventiva permite que fibras reforçadas dimensionadas com a composição inventiva sejam estratificadas e secas in-line para formar feixes de fibras. Estratificar as fibras de vidro in-line baixa o custo de fabricação para os produtos produzidos a partir das fibras de vidro dimensionadas.

É outro objeto da presente invenção prover um fio de fibra de reforço que é formado de uma pluralidade de fibras de reforço individuais que são pelo menos parcialmente revestidas com uma composição de calibragem. Em particular, o fio de fibra de reforço é pelo menos parcialmente revestido com uma composição de revestimento que consiste em pelo

menos um agente de acoplamento de silano, um agente formador de filme incluindo um isocianato bloqueado, e água. Exemplos de agentes de acoplamento de silano que podem ser usados na composição de calibragem incluem aminossilanos, silano ésteres, vinil silano, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianatos silanos. O agente de bloqueio utilizado no formador de filme de poliuretano preferivelmente desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano. Preferivelmente, o isocianato desbloqueia em uma temperatura entre (200 °F) (93,33 °C) a (400 °F) (204,4 °C), e mais preferivelmente em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C). A dispersão de formação de filme de poliuretano que inclui um isocianato bloqueado pode estar presente na formulação de calibragem em uma quantidade de 1 a 10 % em peso da composição total e os agentes de acoplamento de silano podem estar presentes na composição de calibragem em uma quantidade de 0,2 a 1,0 % em peso da composição total.

É ainda outro objeto da presente invenção prover um método para formar um artigo de compósito reforçado que inclui aplicar uma composição de tamanho a uma pluralidade de fibras de vidro atenuadas, reunindo as fibras de vidro em fios de fibra de vidro que têm um número predeterminado de fibras de vidro nos mesmos, cortando os fios de fibra de vidro para formar feixes de fibra de vidro estratificados, secando os feixes de fibra de vidro estratificados em um forno de secagem para formar feixes de fibra de vidro estratificados, combinando os feixes de fibra de vidro estratificados com uma resina termoendurecida, e colocando a combinação dos feixes de fibra de vidro estratificados e resina termoendurecida em uma molde aquecido para a cura da resina termoendurecida e formar um produto de compósito. Os feixes de fibra de vidro estratificados, úmidos são preferivelmente secos em um forno de leito fluidizado em temperaturas de (300 °F) (148,9 °C) a (500 °F) (260 °C). A composição de calibragem inclui pelo menos um agente de acoplamento de silano e uma ou mais agentes de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado. Adicionalmente, uma composição de calibragem é livre de quaisquer aditivos que são tipicamente incluídos em aplicações de calibragem convencionais para impor propriedades desejadas ou características à composição de calibragem. O agente de formação de filme de poliuretano pode ser um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado. O isocianato bloqueado desejavelmente desbloqueia em temperaturas entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C). As fibras de vidro podem ser estratificadas e secas em um in-line de taxa muito mais rápida com a composição de calibragem inventiva comparadas a processo de estratificação fora de linha convencionais.

É um objeto adicional da presente invenção prover um método para formar um artigo de compósito reforçado que inclui depositar fios de vidro estratificados pelo menos parcialmente revestidos com uma composição de calibragem em um primeiro filme de polímero,

posicionar um segundo filme de polímero sobre as fibras de vidro estratificadas para formar um material em camadas, e moldar o material em camadas em um artigo de compósito reforçado. A composição de calibragem consiste em pelo menos um agente de acoplamento reforçado, uma dispersão de formação de filme de poliuretano que inclui um isocianato bloqueado, e água. O método pode também incluir aplicar a composição de calibragem a uma pluralidade de fibras de vidro atenuadas, reunindo as fibras de vidro em fios de fibra de vidro, cortando os fios de fibra de vidro para formar feixes de fibra de vidro estratificados úmidos, e secando os feixes de fibra de vidro estratificados em temperaturas de (300 °F) (148,9 °C) a (500 °F) (260 °C) em um forno de leito fluidizado para formar os fios de vidro estratificados. Exemplos não limitantes de agentes de acoplamento de silano que podem ser usados na composição de calibragem incluem aminossilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos. O agente de formação de filme de poliuretano pode ser um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster que inclui um isocianato bloqueado. O agente de bloqueio utilizado no formador de filme de poliuretano preferivelmente desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano. Preferivelmente, o isocianato desbloqueia em uma temperatura entre (200 °F) (93,33 °C) a (400 °F) (204,4 °C), e mais preferivelmente em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C).

É uma vantagem da presente invenção que fios de reforço estratificados (por exemplo, fios de vidro estratificados) possam ser fabricados em uma fração de tempo de produtos convencionais e uma fração de custo.

É outra vantagem da presente invenção que a estratificação e secagem in-line das fibras de reforço aumente a produtividade.

É uma vantagem adicional da presente invenção que o custo de fabricação e o tempo de fabricação de produtos formados por fibras estratificadas, dimensionadas, sejam reduzidos por estratificação e secagem as fibras de reforço in-line.

É ainda outra vantagem da presente invenção que os processos in-line com a formulação de calibragem inventiva seja menos intensivo do que processos fora de linha.

É uma característica da presente invenção que o agente de bloqueio utilizado no formador de filme de poliuretano possa desbloquear em uma temperatura que permita desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano.

É outra característica da presente invenção que o agente de bloqueio desbloqueie em uma temperatura que permita que o agente de formação de filme cure em um período de tempo curto.

Os objetos acima mencionados e outros objetos, características, e vantagens da invenção irão aparecer mais completamente a partir de uma consideração da descrição deta-

lhada que segue.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As vantagens desta invenção irão ser aparentes ao considerar a descrição detalhada a seguir da invenção, especialmente quando tomadas em conjunto com os desenhos em anexo em que:

A figura 1 é um fluxograma ilustrando etapas de um processo exemplar para formar feixes de fibra de vidro de acordo com pelo menos uma modalidade exemplar da presente invenção.

A figura 2 é uma ilustração esquemática de uma linha de processamento para formar feixes de fio estratificado seco de acordo com pelo menos uma modalidade exemplar da presente invenção.

A figura 3 é uma ilustração esquemática de um feixe de fio estratificado de acordo com pelo menos uma modalidade exemplar da presente invenção.

A figura 4 é uma ilustração gráfica da intensidade de flexão de uma parte de compósito moldado por injeção formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por injeção formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 5 é uma ilustração gráfica de um módulo de flexão de uma parte de compósito moldada por injeção formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por injeção formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 6 é uma ilustração gráfica de uma intensidade tensora de uma parte de compósito moldada por injeção formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por injeção formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 7 é uma ilustração gráfica de uma intensidade de impacto Izod de uma parte de compósito moldada por injeção formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por injeção formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 8 é uma ilustração gráfica de uma intensidade flexora de parte de compósito moldada por compressão formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por compressão formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 9 é uma ilustração gráfica de um módulo flexor de parte de compósito moldada por compressão formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por compressão formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 10 é uma ilustração gráfica de uma intensidade tensora de parte de compósito moldada por compressão formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por compressão formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

A figura 11 é uma ilustração gráfica de uma intensidade de impacto Izod de parte de compósito moldada por compressão formado com fibras dimensionadas com a composição de calibragem in-line inventiva e partes de compósito moldadas por compressão formadas com as composições de calibragem fora de linha mais próxima.

DESCRIÇÃO DETALHADA E MODALIDADES PREFERIDAS DA INVENÇÃO

A menos que de outra maneira especificado, todos os termos técnicos e científicos usado aqui têm o mesmo significado como comumente compreendido por um versado na técnica a qual a invenção pertence. Embora quaisquer métodos e materiais similares ou equivalentes aqueles descritos aqui podem ser usados na prática ou teste da presente invenção, os métodos preferidos e materiais são descritos aqui. Todas as referências citadas aqui, incluindo pedidos de patente estrangeira ou U.S publicada ou correspondente, patentes U.S. emitidas ou estrangeiras, e qualquer outra referência, são cada uma incorporada por referência em sua totalidade, incluindo todos os dados, tabelas, figuras, e texto apresentados nas referências citadas.

Nos desenhos, a espessura das linhas, camadas e regiões pode ser exagerada para clareza. É notado que números semelhantes encontrados em todas as figuras denotam elementos semelhantes. Os termos “fibra de reforço”, e “fibra reforçada” podem ser usados de modo intercambiável. Em adição, os termos “tamanho”, calibragem”, “composição de calibragem” e “composição de tamanho” podem ser usados de modo intercambiável. Adicionalmente, os termos “formador de filme” e “agente de formação de filme” podem ser usados de modo intercambiável. Adicionalmente, os termos “composição” e “formulação” podem ser usados de modo intercambiável.

A presente invenção refere-se a uma composição de calibragem para fibras de reforço. A composição de calibragem inclui pelo menos um agente de acoplamento de silano, um ou mais agentes de formação de filme de poliuretano, e água. Em modalidades preferidas, os agentes de formação de filme de poliuretano são um agente de formação de filme de poliuretano que inclui um isocianato bloqueado. O agente de bloqueio utilizado no formador de filme de poliuretano preferivelmente desbloquear em uma temperatura que permite simultaneamente ou quase simultaneamente desbloquear e curar o formador de filme de poliuretano. A composição de calibragem permite que fibras de reforço dimensionadas com a composição inventiva sejam cortadas e secas para formar feixes de fibra estratificada. Cortar as fibras de vidro in-line baixa os custos de fabricação para os produtos produzidos a partir das fibras de vidro calibradas. Adicionalmente processos in-line são menos intensivos do que

processos fora de linha que exigem trabalhadores para remover fisicamente a torta de formação do torniquete e levar para secar. Adicionalmente, porque as fibras de reforço podem ser cortadas e secas em uma taxa muito maior com a composição de calibragem inventiva comparadas a processos de estratificação fora de linha convencionais, a produtividade é aumentada.

A composição de calibragem pode ser usada para tratar uma fibra de reforço contínua. A composição de calibragem pode ser aplicada às fibras de reforço por qualquer método convencional, incluindo aplicações Kiss roll, dip-draw, slide, ou spray para alcançar a quantidade desejada da composição de calibragem nas fibras. Qualquer tipo de vidro, tal como vidro tipo A, vidro tipo C, vidro tipo E, vidro tipo S, fibras de vidro tipo ECR, fibras livre de boro (por exemplo, fibras de vidro Advantex® comercialmente disponíveis de Owens Corning), fibras de vidro de lã, ou combinações das mesmas podem ser usadas como a fibra de reforço. Preferivelmente, a fibra de reforço é um vidro tipo E ou vidro Advantex®. A composição de calibragem inventiva pode ser aplicada às fibras com uma perda de ignição (LOI) de 0,2 a 1,5 na fibra seca, preferivelmente de 0,4 a 0,70, e mais preferivelmente de 0,4 a 0,6. Como usado em conjunto com este pedido, LOI pode ser definida como a porcentagem de matéria sólida depositada nas superfícies de fibra de vidro.

Alternativamente, a fibra de reforço pode ser fios de uma ou mais polímeros sintéticos tais como, mas não limitados a, poliéster, poliamida, aramida, poliamida, polipropileno, polietileno, e misturas dos mesmos. Os fios de polímero podem ser usados sozinhos como o material de fibra de reforço, ou eles podem ser usados em combinação com fios de vidro tais como aqueles descritos acima. Como uma alternativa adicional, fibras naturais, fibras minerais, fibras de carbono, e/ou fibras de cerâmica podem ser usadas como a fibra de reforço. O termo "fibra natural" como usado em conjunto com a presente invenção refere-se a fibras de plantas extraídas de qualquer parte de uma planta, incluindo, mas não limitado a, caule, sementes, folhas, raízes, ou floema. Exemplos de fibras naturais adequadas para uso como a fibra de reforço, incluem algodão, juta, bambo, rami, bagaço, cânhamo, coco, linho, kenaf, sisal, linho, henequem, e combinações dos mesmos.

Como discutido acima, a composição de calibragem contém pelo menos um agente de acoplamento de silano. Além de seu papel de acoplar a superfície das fibras de reforço e da matriz de plástico, silanos também servem para reduzir o nível de poeira de papel, ou filamentos de fibra quebrada, durante processamento subsequente. Quando necessário, um ácido fraco tal como ácido acético, ácido bórico, ácido metabórico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido fórmico, e/ou ácido poliarílico pode ser adicionado à composição de calibragem para auxiliar na hidrólise do agente de acoplamento de silano. Exemplos de agentes de acoplamento de silano que podem ser usados na composição de calibragem podem ser caracterizados pelos grupos funcionais amino, epóxi, vinila, metacrilóxi, ureído, isocianato, e

azamido. Em modalidades preferidas, os agentes de acoplamento de silano incluem silanos contendo um ou mais átomos de nitrogênio que têm um ou mais grupos funcionais tais como amina (primária, secundária, terciária ou quaternária), amino, imino, amido, imido, ureído, isocianato, ou azamido.

- 5 Exemplos não limitantes de agentes de acoplamento de silano incluem aminossilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos. Exemplos específicos de agentes de acoplamento de silano para uso na presente invenção incluem γ -aminopropiltrietoxissilano (A-1100), n-fenil- γ -aminopropiltrimetoxissilano (Y-9669), n-trimetoxi-silil-propil-etileno-diamina (A-1120), metil-
 10 triclорossilano (A-154), γ -cloropropil-trimetoxi-silano (A-143), vinil-triacetoxi-silano (A-188), metiltrimetoxissilano (A-1630, γ -ureidopropiltrimetoxissilano (A-1524). Outros exemplos de agentes de acoplamento de silano são apresentados na tabela 1. Todos os agentes de acoplamento de silano identificados acima e na tabela 1 estão disponíveis comercialmente de
 15 GE Silicones. Preferivelmente, o agente de acoplamento de silano é um aminossilano ou um diaminossilano.

TABELA 1

| Silanos | Rótulo |
|---|------------------|
| Silano ésteres | |
| Octitrietoxissilano | A-137 |
| Metiltrietoxissilano | A-162 |
| Metiltrimetoxissilano | A-163 |
| Vinil silanos | |
| Viniltrietoxissilano | A-151 |
| Viniltrimetoxissilano | A-171 |
| Vinil-tris-(2-metoxietoxi) silano | A-172 |
| Metacrilóxi silanos | |
| l'-metacriloxipropil-trimetoxissilano | A-174 |
| Epóxi silanos | |
| B-(3,4-epoxciclohexil)-etiltrimetoxissilano | A-186 |
| Silanos de enxofre | |
| γ -mercaptopropiltrimetoxissilano | A-189 |
| Amino silanos | |
| γ -aminopropiltrietoxissilano | A-1101 A-1102 |
| Aminoalquil silicone | A-1106 |
| γ -aminopropiltrimetoxissilano | A-1110 |
| Triaminofuncional silano | A-1130 |

| | |
|--|---------|
| Bis-(γ -trimetoxisililpropil)amina | A-1170 |
| Poliazamida de silano sililado | A-1387 |
| Silanos de ureído | |
| γ -ureidopropiltrialcoxissilano | A-1160 |
| γ -ureidopropiltrimetoxissilano | Y-11542 |
| Isocianato silanos | |
| γ -isocianatopropiltritoxissilano | A-1310 |

A composição de calibragem pode incluir um ou mais agentes de acoplamento. Em adição, os agentes de acoplamento podem estar presentes na composição de calibragem em uma quantidade de 0,2 a 1,0 % em peso da composição total, preferivelmente em uma quantidade de 0,3 a 0,7 % em peso, e mais preferivelmente em uma quantidade de 0,4 a 0,5 % em peso.

Os agentes de poliuretano utilizados na formulação de calibragem da presente invenção podem ser uma dispersão de poliuretano que ou é baseada ou não é baseada em um isocianato bloqueado. Em modalidades preferidas, a dispersão de poliuretano inclui um isocianato bloqueado. Formadores de filme são agentes que criam adesão melhorada entre as fibras de reforço, que resultam em integridade de fio melhorada. Na composição de calibragem, o formador de filme atua como um agente de ligação para prover proteção adicional às fibras de reforço e para melhorar processabilidade, tal como para reduzir poeira de papel que pode ser gerada por estratificação de alta velocidade. Como usado aqui, o termo “bloqueado” significa indicar que os grupos de isocianato têm sido reagidos de forma reversível com um composto de modo que o grupo de isocianato bloqueado resultante seja estável para ativar hidrogênios em temperatura ambiente, mas reativo com os hidrogênios ativos no polímero de formação de filme em temperaturas elevadas, tal como, por exemplo, em temperaturas entre (200 °F) (93,33 °C) a (400 °F) (204,4 °C).

Formadores de filme adequados para uso na presente invenção incluem formadores de filme de poliuretano (bloqueados ou termoplásticos), formadores de filme de poliuretano (bloqueados ou termoplásticos), formadores de filme de resina epóxi, poliolefinas, poliolefinas modificadas, poliolefinas funcionalizadas, polivinil acetato, poliácridatos, e formadores de filme de resina de poliéster saturada e insaturada, ou sozinhos ou em qualquer combinação. Exemplos específicos de dispersões aquosas, emulsões, e soluções de formadores de filme incluem, mas não são limitados a, dispersões de poliuretano tal como Neoxil 6158 (disponível de DSM); dispersões de poliéster tais como Neoxil 2106 (disponível de DSM), Neoxil 9540 (disponível de DSM), e Neoxil PS 4759 (disponível de DSM); dispersões de resina de epóxi tais como PE-412 (disponível de AOC), NX9620 (disponível de DSM), Neoxil 0151 (disponível de DSM), Neoxil 2762 (DSM), NX 1143 (disponível de DSM), AD 502 (dis-

ponível de AOC), Epi Rez 5520 (disponível de Hexion), Epi Rez 3952 (disponível de Hexion), Witcobond W-290 H (disponível de Chemtura), e Witcobond W-296 (disponível de Chemtura); e dispersões de poliéter. Formadores de filme de poliuretano são uma classe preferida de formadores de filme para uso na composição de calibragem porque eles ajudam a melhorar a dispersão de feixes de fibra de vidro na fusão de resina (por exemplo, processo de extrusão ou processo de moldagem por injeção) quando formar um artigo de compósito, que por sua vez, causa uma redução ou eliminação de defeitos no artigo final que são causados por dispersão fraca das fibras de reforço (por exemplo, defeitos visuais, quebras de processamento, e/ou baixas propriedades mecânicas). Formadores de filme preferidos para uso na composição de calibragem incluem dispersões de poliuretano baseadas em poliéster e baseadas em poliéter.

Exemplos de formadores de filme de poliuretano adequados que são baseados em isocianatos bloqueados que podem estar incluídos na composição de calibragem incluem, mas não são limitados, Baybond® XP-2602 (uma dispersão de poliuretano aniônica disponível de Bayer Corp.); Baybond® PU-401 e Baybond® PU-402 (dispersões de polímero de uretano aniônicas disponíveis de Bayer Corp.); Baybond® VP-LS-2277 (uma dispersão de polímero de uretano aniônica/não iônica disponível de Bayer Corp.); Aquathane 518 (uma dispersão de poliuretano não iônica disponível de Dainippon, Inc.); e Witcobond 290H (dispersão de poliuretano disponível de Witco Chemical Corp.).

O isocianato utilizado na composição de calibragem pode ser completamente bloqueado ou parcialmente bloqueado de modo que ele não irá reagir com os hidrogênios ativos na resina fundida até que os fios das fibras de vidro quimicamente tratadas (isto é, calibradas) sejam aquecidos a uma temperatura suficiente para desbloquear o isocianato bloqueado e curar o agente de formação de filme. Na composição de calibragem inventiva, o isocianato preferivelmente desbloqueia em uma temperatura entre (200 °F) (93,33 °C) a (400 °F) (204,4 °C), mais preferivelmente em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C), e o mais preferivelmente para uso como o bloqueador ou porção de bloqueio do isocianato bloqueado são bem conhecidas na técnica e incluem grupos tais como álcoois, lactanos, oximas, ésteres malônicos, acetoacetatos de alquila, triazóis, fenóis, aminas, e benzil t-butilamina (BBA). Um ou mais grupos de bloqueio diferentes podem ser usados. O agente de formação de filme de poliuretano bloqueado pode estar presente na composição de calibragem em uma quantidade de 1,0 a 10 % em peso da composição total, preferivelmente em uma quantidade de 3 a 8% em peso, e mais preferivelmente em uma quantidade de 4 a 6 % em peso.

A composição de calibragem adicionalmente inclui água para dissolver ou dispersar os sólidos ativos para aplicação sobre as fibras de vidro. A água pode ser adicionada em uma quantidade suficiente para diluir a composição de calibragem aquosa a uma viscosidade que

é adequada para sua aplicação a fibras de vidro e para alcançar o conteúdo sólido desejado nas fibras. Em particular, a composição de calibragem pode conter até 99% de água.

Em adição, em algumas modalidades exemplares, a composição pode opcionalmente incluir pelo menos um lubrificante para facilitar fabricação de fibra e processamento e fabricação de compósito. Em modalidades onde um lubrificante é utilizado, o lubrificante pode estar presente na composição de calibragem em uma quantidade de 0,004 a 0,05 % em peso da composição total. Embora qualquer lubrificante adequado possa ser usado, exemplos de lubrificantes para uso na composição de calibragem incluem, mas não são limitados a, estearatos de etilenoglicol solúveis em água, (por exemplo, monoestearato de polietilenoglicol, estearato de butoxietila, monooleato de polietileno glicol, e butoxietilestearato), oleatos de etilenoglicol, aminas graxas etoxiladas, glicerina, óleos minerais emulsificados, emulsões de organopolissiloxano, ceras carboxiladas, ceras ou poliolefinas lineares ou (hiper) ramificadas) com grupos químicos funcionais ou não funcionais, ceras e poliolefinas funcionalizaas ou modificadas, nanoargilas, nanopartículas, e nanomoléculas. Exemplos específicos de lubrificantes adequados para uso na composição de calibragem incluem etanolamida esteárica, vendida sob a designação comercial Lubesize K-12 (disponível de AOC); um éster de monooleato tendo 400 grupos de óxido de etileno (disponível de Cognis); Emery 6760 L, um sal de polietileneimina poliamida (disponível de Cognis); Lutensol ON60 (disponível de BASF); Radiacid (um ácido esteárico disponível de Fina); e Astor HP 3040 e Astor HP 8114 (ceras microcristalinas disponíveis de IGI International Waxes, Inc).

Embora a composição de calibragem inventiva seja desejavelmente livre de quaisquer aditivos que são tipicamente incluídos nas aplicações de calibragem convencionais para impor propriedades desejadas ou características para a composição de calibragem e/ou para o produto de compósito final, aditivos tais como ajustadores de pH, estabilizadores de UV, antioxidantes, ajudas de processamento, lubrificantes, agentes antiespumantes, agentes antiestáticos, agentes de espessamento, promotores de adesão, compatibilizadores, estabilizantes, retardadores de chama, modificadores de impacto, pigmentos, corantes, colorantes e/ou fragrâncias podem ser adicionados em pequenas quantidades à composição de calibragem em algumas modalidades exemplares. A quantidade total de aditivos que podem estar presentes na composição de calibragem pode ser de 0 a 5,0% em peso da composição total, e em algumas modalidades, os aditivos podem ser adicionados em uma quantidade de 0,2 a 5,0 % em peso da composição total.

Em uma modalidade exemplar, descrita de forma geral na figura 1, um processo de formar feixes de fibra de vidro cortada de acordo com um aspecto da invenção é mostrado. Em particular, o processo inclui formar fibras de vidro (etapa 20), aplicar a composição de calibragem às fibras de vidro (etapa 22), dividir as fibras para obter uma textura de feixe desejada (etapa 24), cortar os fios de fibra úmidos em um comprimento discreto (etapa 26), e

secar os fios úmidos (etapa 28) para formar feixes de fibra de vidro estratificada.

Como mostrado em mais detalhes na figura 2, as fibras de vidro 12 podem ser formadas por atenuação dos fluxos de uma material de vidro fundido (não mostrado) a partir de uma passagem ou orifício 30. o tamanho da composição é preferivelmente aplicado às fibras em uma quantidade suficiente para prover as fibras com uma conteúdo úmido de 10% a 14%. As fibras de vidro atenuadas 12 podem ter um diâmetro de cerca de 9,5 microns a 16 microns. Preferivelmente, as fibras 12 têm um diâmetro de 10 microns a 14 microns.

Após as fibras de vidro 12 serem tiradas da passagem 30, a composição de calibragem aquosa inventiva é aplicada às fibras 12. A calibragem pode ser aplicada por métodos convencionais tais como por torniquete de aplicação 32 mostrado na figura 2. uma vez que as fibras de vidro 12 são tratadas com a composição de calibragem, elas podem ser reunidas e divididas em fios de fibra 36 tendo um número desejável, específico de fibras de vidro individuais 12. O rolete divisor 34 divide as fibras de vidro estratificadas, atenuadas 12 em fios de fibra 36. Os fios de fibra de vidro 36 podem ser opcionalmente passados através de um segundo rolete divisor (na mostrado) antes de estratificar os fios de fibra 36. o número específico de fibras de vidro individuais 12 presentes nos fios de fibra 36 (e portanto, o número de divisões das fibras de vidro 12) irá variar dependendo na aplicação particular para os feixes de fibra de vidro estratificada 10, e é facilmente determinado por um versado na técnica. Na presente invenção, é preferido que cada fio de fibra de reforço ou feixe contenha de 200 fibras a 8.000 fibras ou mais.

Os fios de fibra 36 são então passados do rolete coletor 38 para um estratificador 40/cot 60 combinação onde eles são cortados em feixes de fibra de vidro estratificada 42. os fio 32 podem ser cortados para ter um comprimento de 0,125 (.3175 cm) a 1,0 polegada (2,54 cm), preferivelmente de 0,125 (.3175 cm) a 0,5 polegada (1,27 cm), e mais preferivelmente de 0,125 (.3175 cm) a 0,25 polegada (.635 cm). Os feixes de fibra de vidro estratificados, úmidos podem cair em um transportador 44 (tal como um transportador foraminous para transporte em um forno de secagem 46. Os feixes de fibras estratificadas calibradas, úmidos 42 são em seguida secos para consolidar ou solidificar a composição de calibragem nas fibras de vidro 12. preferivelmente, os feixes de fibra úmidos 42 são secos em um forno 46 tal como um forno de leiteo fluidizado (isto é, um forno Cratec® (disponível de Owens Corning)), um forno de bandeja térmica de rotação, ou um forno dielétrico para formar os feixes de fibra de vidro estratificada, seco 10. Um exemplo de um feixe de fibra de vidro estratificada 10 de acordo com a presente invenção é mostrado de modo geral na figura 3. como mostrado na figura 3, o um feixe de fibra de vidro estratificada 10 é formado de uma pluralidade de fibras de vidro individuais 12 tendo um diâmetro de 16 e comprimento de 14. As fibras de vidro individuais 12 são posicionadas em uma orientação substancialmente paralela uma com a outra e em uma malha apertada ou formação de "feixe". Como usado aqui, a frase

“substancialmente paralela” significa denotar que as fibras de vidro individuais 12 são paralelas ou quase paralelas umas as outras.

Para reduzir o tempo de secagem a um nível que é aceitável para produção em massa comercial, é preferido que as fibras sejam secas em temperaturas elevadas até (500 °F) (260 °C) em um forno de leito fluidizado (por exemplo, forno de secagem Cratec®), e mais preferivelmente em temperaturas de (300 °F) (148,9 °C) a (500 °F) (260 °C). Em um forno de leito fluidizado, as fibras de vidro estratificadas e a composição de calibragem nas fibras são solidificadas usando um fluxo de ar quente tendo uma temperatura controlada. As fibras secas podem em seguida ser passadas por telas (não mostradas) para remover bolas de poeira de papel longas, e outras matérias indesejáveis antes das fibras de vidro estratificadas serem coletadas. Em adição, temperaturas elevadas de forno que são tipicamente encontradas em fornos Cratec® permitem rapidamente a cura em um nível muito elevado (isto é, grau) de cura, que reduz ocorrências de filamentização prematura. Em modalidades exemplares, maiores do que (ou igual a) 99 % de água livre (isto é, água que é externa aos feixes de fibra estratificados) é removido. É desejável, entretanto, que substancialmente toda a água seja removida pelo forno de secagem 46. a frase “substancialmente toda a água”, como usada aqui, significar denotar que toda ou quase toda a água livre dos feixes de fibra seja removida.

Os feixes de reforço estratificados, calibrados, secos, podem ser usados para reforçar polímeros termoendurecidos. Exemplos de polímeros termoendurecidos adequados incluem poliéster, vinil ésteres, resinas fenólicas, alquilas, e dialilftalato (DAP). Por exemplo, as fibras de reforço estratificadas podem ser usadas em um composto de moldagem de volume (BMC). Na presente invenção, o composto de moldagem de volume pode ser uma combinação de uma resina termoendurecida, fios de reforço estratificados (por exemplo, fios de vidro) calibrados com a composição de calibragem inventiva, preenchedores, catalisadores, e aditivos. Em pelo menos uma modalidade exemplar, um composto de moldagem de volume contendo fios de vidro estratificados é injetado em um molde de injeção por uma máquina de moldagem por injeção para efetuar cura reticulada da resina termoendurecida. É desejável que feixes de fibra de vidro tenham integridade quando o disco de metal se fecha e é aquecido de modo que o composto de moldagem de volume possa fluir e preencher o disco para formar a parte de compósito desejada. Entretanto, se os feixes de fibra de vidro desassociarem-se em fibras de vidro dentro do disco antes do fluido ser completado, as fibras de vidro individuais formam amontoados de fios e preenchem de forma incompleta o disco, desse modo resultando em uma parte defectiva. Após o composto de moldagem de volume ter fluído e o disco ter sido preenchido, é desejável que os feixes de fibra de vidro filamentizem-se a tempo de reduzir a ocorrência de, ou mesmo presente, “telegrafar” ou “imprimir fibra”, que é o esboço dos feixes de fibra de vidro na superfície da parte. Molda-

gem por injeção BMC é vantajosa no que se refere que ela tem um rápido tempo de ciclo e pode moldar várias partes com cada injeção. Assim, mais partes finais podem ser formadas com um material de BMC e tempos de fabricação podem ser aumentados.

Outro exemplo de utilização de fibras de vidro dimensionadas é em moldagem por compressão de um composto de moldagem de folha (SMC) ou um composto de moldagem de volume (BMC). Tipicamente, o processo SMC utiliza fios estratificados mais longos do que o processo de moldagem BMC. Por exemplo, fios estratificados longos de 0,125 (.3175 cm) a 1 polegada podem ser usados nos processos BMC ao passo que fios estratificados em processos SMC podem ter um comprimento de 1 a 2 polegadas (5.08 cm.). na formação de um composto de moldagem de folha, os fios de vidro estratificados podem ser colocados em uma camada de filme de polímero termoendurecido, tal como uma resina de poliéster insaturada, posicionada em uma primeira folha portadora que tem uma superfície não aderente. Uma segunda folha portadora não aderente contendo uma segunda camada de um filme de polímero termoplástico pode ser posicionada nos fios de vidro estratificados em uma orientação que o segundo filme de polímero entra em contato com os fios de vidro estratificados e forma um material em camadas de filme de polímero/dimensionados, fios de vidro estratificados/filme de polímero. As primeira e segunda camadas de filme de polímero termoendurecidas podem conter uma mistura de resinas e aditivos tal como preenchedores, pigmentos, estabilizantes UV, catalisadores, iniciadores, inibidores, agentes de liberação de molde, e/ou espessantes. Em adição, os primeiro e segundo filmes podem ser o mesmo ou eles podem ser diferentes uns dos outros. Este material em camadas pode em seguida ser misturado com rolos tais como rolos de compactação para substancial e uniformemente distribuir a matriz de resina de polímero e fios de vidro estratificados por todo o material SMC resultante. Como usado aqui, o termo “substancial e uniformemente distribuir” significa distribuir de forma uniforme ou distribuir de forma quase uniforme. O material SMC pode em seguida ser armazenado por 2 a 3 dias para permitir que a resina espesse e amadureça a uma viscosidade alvo.

Um material SMC maturado (isto é, um material SMC que alcançou a viscosidade alvo) ou um composto de moldagem de volume contendo feixes de fibra de vidro dimensionada pode ser moldado em um processo de moldagem por compressão para formar um produto de compósito. O material SMC maturado ou um material de composto de moldagem de volume pode ser colocado em uma metade de um molde de metal combinado tendo o formato desejado do produto final. Em compostos de moldagem de folha de moldagem por compressão, as primeira e segunda folhas portadoras são tipicamente removidas do material SMC maturado e o material SMC maturado pode ser cortado em pedaços tendo um tamanho predeterminado (carga) o qual é colocado no molde. O molde é fechado e aquecido a uma temperatura elevada e aumentado a uma alta pressão. Esta combinação de alto a-

quecimento e alta pressão faz com que o material SMC ou BMC flua e preencha o molde. A resina da matriz em seguida reticula ou cura para formar a parte do compósito moldado termoendurecido final.

O material SMC pode ser usado para formar uma variedade de produtos de compósito em várias aplicações, tais como em aplicações automotivas incluindo a formação de painéis de porta, painéis de enfeite, painéis de corpo externo, capacidade de carga, bombas, front ends, blindagens de underbody, placas de execução, guarda-sol, estruturas de painel de instrumento, e interior de portas. Em adição, o material SMC pode ser usado para formar o placar da cesta de basquete, tubos e divisões de chuveiro, pias, partes de equipamento de agricultura, gabinetes, caixas de armazenagem, e caixas refrigeradoras de carro. O material de composto de moldagem de volume pode ser usado para formar itens similares aqueles listados acima com relação ao material SMC, bem como itens tais como gabinetes de , caixas de computadores, e partes arquitetônicas tais como colunas.

Tendo descrito de forma geral esta invenção, um entendimento adicional pode ser obtido para referência a certos exemplos específicos ilustrados abaixo que são providos para finalidades de ilustração apenas e não pretendem ser todos inclusivos ou limitantes, a menos que de outra maneira especificado.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Parte de compósito Moldado por Injeção com Composição de Calibragem Inventiva

A formulação de calibragem apresentada na tabela 2 foi preparada em um balde como descrito de modo geral abaixo. Para preparar a composição de calibragem, 90% de água e o agente de acoplamento de silano foram adicionados a um balde para formar uma mistura. A mistura foi em seguida agitada por um período de tempo para permitir que o silano hidrolise. Após a hidrólise do silano, o formador de filme foi adicionado à mistura com agitação para formar a composição de calibragem. A composição de calibragem foi em seguida diluída com a água restante para alcançar os sólidos de matriz alvo de 6,0 % de sólidos de mistura.

TABELA 2

Composição de calibragem inventiva

| Componente de Composição de Calibragem | % em peso da Composição Total | % de Sólidos |
|--|-------------------------------|--------------|
| A-1100 ^(a) | 0,4 | 58,0 |
| PUD ^(b) | 7,4 | 60,0 |

(a) γ -aminopropiltrimetoxissilano (General Electric)

(b) dispersão de formação de filme de poliuretano bloqueado por isocianato (Chem-

tura)

A composição de calibragem foi aplicada a vidro E em uma maneira convencional (tal como um aplicador tipo rolo como descrito acima). O vidro E foi atenuado para filamentos de vidro de 14 μm . Os feixes de fibra de vidro foram em seguida estratificados com uma combinação de cama mecânica / cortador em um comprimento de 6 mm e reunidos em um balde. As fibras de vidro estratificadas continham 13% de umidade de formação. Esta umidade em feixes de fibra estratificados foi removida em um forno de leito fluidizado (isto é, forno de secagem Cratec®) em uma temperatura de 450 °F para formar feixes de fibra de vidro estratificados.

Os feixes de vidro estratificados, secos, foram em seguida combinados com uma resina baseada em poliéster e moldada por injeção em partes de compósito para testagem. Em particular, os feixes de fibra estratificados e a resina baseada em poliéster foram injetados em um molde aquecido por uma máquina de moldagem por injeção para efetuar reticulação e cura da resina termoendurecida. A parte do compósito formada das fibras de vidro calibradas foi comparada à composição de calibragem mais perto de fora de linha de um competidor produzido por moldagem por injeção. Uma composição de calibragem fora de linha Owens Corning padrão foi também usada para formar uma parte de compósito moldada por injeção para testes comparativos. Em particular, aos produtos foram testados para intensidade de flexão, módulo de flexão, intensidade tensora, e intensidade de impacto Izod. Os resultados são mostrados em gráficos nas figuras 4 – 7 e os dados gerados são apresentados na tabela 3.

TABELA 3

| | Composição de Calibragem Fora de linha de Controle | Composição de Calibragem Fora de linha Comparativa | Composição de Calibragem In-Line Inventiva |
|---|--|--|--|
| Gravidade específica (g/cm^3) | 2,00 | 2,02 | 2,01 |
| Encolhimento linear (in/in) | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |
| Tempo de cura (segundos) | 22 | 23 | 21 |
| Intensidade de flexão (psi) | 17111 | 16862 | 18799 |
| Módulo de flexão (10^6 psi) | 1,977 | 2,238 | 2,234 |
| Intensidade tensora (psi) | 500,39 | 704,5 | 613,11 |

| | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| Impacto Izod (ft-Lbs/in) | 3,495 | 4,533 | 3.552 |
|--------------------------|-------|-------|-------|

Como mostrado na tabela 3 e nas figuras 4 – 7, as propriedades do produto de compósito formado a partir da composição de calibragem inventiva e produzido in-line são similares, se não maiores do que, as propriedades dos exemplos comparativos produzidos utilizando um processo fora de linha. Por exemplo, a intensidade de flexão do produto de compósito produzido com a composição de calibragem inventiva foi maior do que os dois exemplos de controle fora de linha. O módulo de flexão, a intensidade tensora, e a intensidade de impacto Izod do produto formado com o in-line de calibragem inventiva são virtualmente idênticos aos exemplos fora de linha comparativos. Assim, pode ser concluído que produtos de compósito produzidos usando a composição de calibragem inventiva são comercialmente aceitáveis, são comparáveis aos produtos produzidos de modo fora de linha, e são providos em um custo menor devido a capacidade de utilizar um processo in-line com a composição de calibragem inventiva.

Exemplo 2: Parte de Compósito Moldada por Compressão com a Composição de Calibragem Inventiva.

A formulação de calibragem apresentada na tabela 4 foi preparada em um balde como descrito de modo geral abaixo. Para preparar a composição de calibragem, 90 % da água e do agente de acoplamento de silano foram adicionados a um balde para formar uma mistura. A mistura foi em seguida agitada por um período de tempo para permitir que o silano hidrólise. Após a hidrólise do silano, o formador de filme foi adicionado à mistura com agitação para formar a composição de calibragem. A composição de calibragem foi em seguida diluída com a água restante para alcançar os sólidos de mistura alvo de 6,0 % de sólidos de mistura.

TABELA 4

Composição de Calibragem Inventiva

| Componente de Composição de Calibragem | % em peso da Composição Total | % de Sólidos |
|--|-------------------------------|--------------|
| A-1100 ^(a) | 0,4 | 58,0 |
| PUD ^(b) | 7,4 | 60,0 |

(a) γ -aminopropiltrimetoxissilano (General Electric)

(b) dispersão de formação de filme de poliuretano bloqueado por isocianato (Chemtura)

A composição de calibragem foi aplicada a vidro E em uma maneira convencional (tal como um aplicador tipo rolo como descrito acima). O vidro E foi atenuado para filamen-

tos de vidro de 14 μm . Os feixes de fibra de vidro foram em seguida estratificados com uma combinação de cama mecânica / cortador em um comprimento de 6 mm e reunidos em um balde. As fibras de vidro estratificadas continham 13% de umidade de formação. Esta umi-

5 forno de secagem Cratec®) em uma temperatura de 450 °F para formar feixes de fibra de vidro estratificados.

Os feixes de vidro estratificados, secos, foram em seguida combinados com uma resina baseada em poliéster para formar um material de composto e moldado por compressão em partes de compósito para testagem. Em particular, os feixes de fibra estratificados e

10 a resina baseada em poliéster foram injetados em um molde de metal combinado tendo o formato desejado do produto final. O molde foi em seguida fechado e aquecido a uma temperatura elevada e aumentado a uma alta pressão. Esta combinação de alto aquecimento e alta pressão faz com que o material de composto flua e preencha o molde. A resina baseada em poliéster foi curada por alto aquecimento que formou a parte de compósito moldado termoendurecido final.

15

A parte de compósito formada a partir das fibras de vidro calibradas foi comparada à composição de calibragem de competidor mais próxima produzida por moldagem por compressão. Uma composição de calibragem fora de linha Owens Corning padrão foi também usada para formar uma parte de compósito moldada por compressão para testes comparativos. Em particular, aos produtos foram testados para intensidade de flexão, módulo de

20 flexão, intensidade tensora, e intensidade de impacto Izod. Os resultados são mostrados em gráficos nas figuras 8 – 11 e os dados gerados são apresentados na tabela 5.

TABELA 5

| | Composição de Calibragem Fora de linha de Controle | Composição de Calibragem Fora de linha Comparativa | Composição de Calibragem In-Line Inventiva |
|--|--|--|--|
| Gravidade específica (g/cm^3) | 2,00 | 2,02 | 2,01 |
| Encolhimento linear (in/in) | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |
| Tempo de cura (segundos) | 22 | 23 | 21 |
| Intensidade de flexão (psi) | 23327 | 27158 | 24444 |
| Módulo de flexão (10^6 psi) | 2,243 | 2,384 | 2,374 |
| Intensidade tensora | 9064,6 | 11007,4 | 11251,1 |

| | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| (psi) | | | |
| Impacto Izod (ft-Lbs/in) | 6,435 | 6,734 | 8,408 |

Como mostrado na tabela 5 e nas figuras 8 – 11, as propriedades do produto de compósito formado a partir da composição de calibragem inventiva e produzido in-line são similares, se não maiores do que, as propriedades dos exemplos comparativos produzidos utilizando um processo fora de linha. Por exemplo, o módulo de flexão, a intensidade de flexão, e a intensidade de impacto Izod do produto de compósito formado com o in-line de calibragem inventiva foi maior do que ou virtualmente idênticos aos exemplos de controle fora de linha. Em adição, a intensidade de flexão demonstrou ser maior do que a composição de calibragem fora de linha de controle. Assim, produtos de compósito produzidos formados com fibras calibradas com a composição de calibragem inventiva são comercialmente aceitáveis. Em adição, os produtos de compósito formados utilizando a composição de calibragem inventiva são comparáveis aos produtos produzidos fora de linha e são providos em um custo menor devido à capacidade de utilizar um processo in-line com composição de calibragem inventiva.

A invenção desta aplicação foi descrita acima genericamente e com relação a modalidades específicas. Embora a invenção tenha sido apresentada no que acredita-se serem as modalidades preferidas, uma ampla variedade de alternativas conhecidas por aqueles versados na técnica pode ser selecionada dentro da descrição genérica. A invenção não é de outra maneira limitada, exceto pela citação das reivindicações apresentadas abaixo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para uma fibra de reforço usada para resinas termoendurecidas reforçadas, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

pelo menos um agente de acoplamento de silano; e

um ou mais agentes formadores de filme,

em que a composição é livre de quaisquer aditivos que são tipicamente incluídos em aplicações de calibragem convencionais para impor propriedades desejadas ou características à composição de calibragem.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que um ou mais agentes de formação de filme são selecionados de formadores de filme de poliuretano bloqueados, formadores de filme de poliuretano termoplásticos, formadores de filme de resina epóxi, poliolefinas, poliolefinas modificadas, poliolefinas funcionalizadas, polivinil acetato, poliacrilatos, formadores de filme de resina de poliéster saturada e formadores de filme de resina de poliéster insaturada

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que um ou mais agentes de formação de filme são pelo menos um agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado.

4. A composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado é selecionado de um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado e um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéter incluindo um isocianato bloqueado.

6. A composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C).

7. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pelo menos um agente de acoplamento de silano é selecionado de aminossilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos e combinações dos mesmos.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pelo menos um agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado está presente na composição em uma quantidade de 1,0 a 10 % em peso da composição total, e pelo menos um agente de acoplamento de silano está presente na com-

posição em uma quantidade de 0,2 a 1,0 % em peso da composição total.

9. Fio de fibra de reforço, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

uma pluralidade de fibras de reforço individuais que são pelo menos parcialmente revestidas com uma composição de calibragem, a composição de calibragem consistindo em pelo menos um agente de acoplamento de silano e um agente de formação de filme incluindo um isocianato bloqueado.

10. Fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado é selecionado de agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado e um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado.

11. Fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que p pelo menos um agente de acoplamento de silano é selecionado de aminosilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos e combinações dos mesmos.

12. O fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C).

13. Fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura entre (230 °F) (110 °C) a (330 °F) (165,6 °C).

14. Fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano.

15. Fio de fibra de reforço, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado está presente na composição em uma quantidade de 1,0 a 10 % em peso da composição total, e pelo menos um agente de acoplamento de silano está presente na composição em uma quantidade de 0,2 a 1,0 % em peso da composição total.

16. Método para formar um artigo de compósito reforçado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

aplicar uma composição a uma pluralidade de fibras de vidro atenuadas, a composição incluindo:

pelo menos um agente de acoplamento de silano; e

um ou mais agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado,

em que a composição de calibragem é livre de quaisquer aditivos que são tipicamente incluídos em aplicações de calibragem convencionais para impor propriedades desejadas ou características à composição de calibragem;

5 reunir a pluralidade das fibras de vidro em fios de fibra de vidro que têm um número predeterminado de fibras de vidro nos mesmos;

cortar os fios de fibra de vidro para formar feixes de fibra de vidro estratificados úmidos (42), os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos tendo um comprimento discreto;

10 secar os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos em um forno de secagem (46) selecionado a partir de um forno dielétrico, um forno de leito fluidizado, e um forno de bandeja giratória para formar feixes de fibra de vidro estratificados (10);

combinar os feixes de fibra de vidro estratificados com uma resina termoendurecida para formar uma combinação de feixes de fibra estratificados e resina termoendurecida; e

15 e colocar a combinação dos feixes de fibra de vidro estratificados e resina termoendurecida em uma molde aquecido para efetuar cura da resina termoendurecida e formar um produto de compósito.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de secagem compreende:

secar os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos em temperaturas de (300 °F) (148,9 °C) a (500 °F) (260 °C) em um forno de leito fluidizado.

20 18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de colocar compreende:

injetar a combinação em um molde aquecido por uma máquina de moldagem por injeção.

25 19. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma ou mais agentes de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano.

30 20. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura entre (225 °F) (107,2 °C) a (350 °F) (176,7 °C).

35 21. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado é selecionado de agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado e um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéter incluindo um isocianato bloqueado.

22. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um agente de acoplamento de silano é selecionado de é selecionado de ami-

nossilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos e combinações dos mesmos.

23. Método de formar um artigo de compósito reforçado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 depositar fios de vidro estratificados (12) pelo menos parcialmente revestidos com uma composição de calibragem em um primeiro filme de polímero, a composição de calibragem consistindo em:

pelo menos um agente de acoplamento de silano, e

agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado;

10 posicionar um segundo filme de polímero sobre as fibras de vidro estratificadas para formar um material em camadas; e

moldar o material em camadas em um artigo de compósito reforçado.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

15 aplicar a composição de calibragem a uma pluralidade de fibras de vidro atenuadas; reunir a pluralidade das fibras de vidro em fios de fibra de vidro;

cortar os fios de fibra de vidro para formar feixes de fibra de vidro estratificados úmidos (42), os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos tendo um comprimento discreto; e

20 secar os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos em um forno de secagem (46) selecionado a partir de um forno dielétrico, um forno de leito fluidizado, e um forno de bandeja giratória para formar feixes de fibra de vidro estratificados (10).

25. Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de secagem compreende:

25 secar os feixes de fibra de vidro estratificados úmidos em temperaturas de (300 °F) (148,9 °C) a (500 °F) (260 °C) em um forno de leito fluidizado.

Misturar o material em camadas para substancial e uniformemente distribuir as fibras de vidro e o primeiro e segundo filme de polímero.

30 26. Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreender:

amassar o dito material em camadas para distribuir uniformemente e substancialmente as fibras de vidro e o segundo filme de polímero.

35 27. Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano.

28. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

o agente de formação de filme de poliuretano incluindo um isocianato bloqueado é selecionado de agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéster incluindo um isocianato bloqueado e um agente de formação de filme de poliuretano baseado em poliéter incluindo um isocianato bloqueado.

- 5 29. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um agente de acoplamento de silano é selecionado de aminossilanos, silano ésteres, vinil silanos, metacrilóxi silanos, epóxi silanos, silanos de enxofre, silanos de ureído, e isocianato silanos e combinações dos mesmos.

FIG. 1

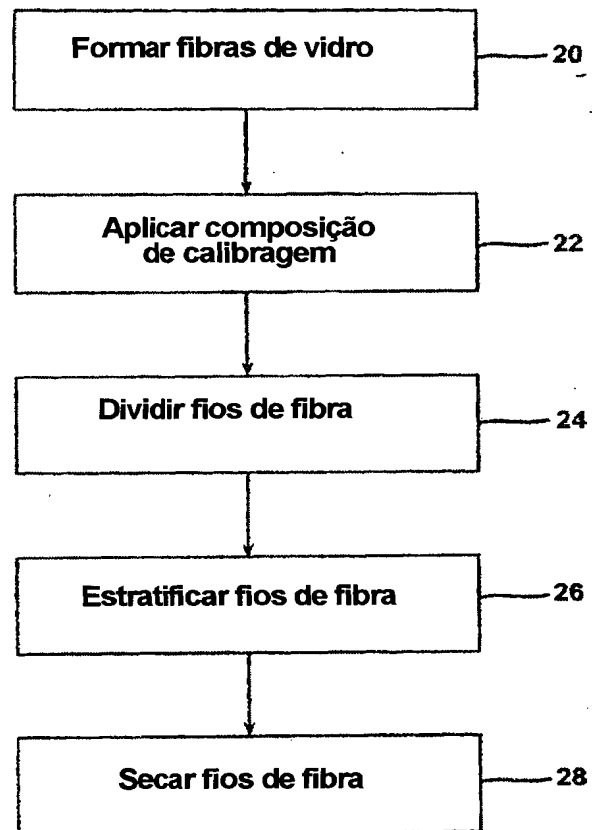


FIG. 2

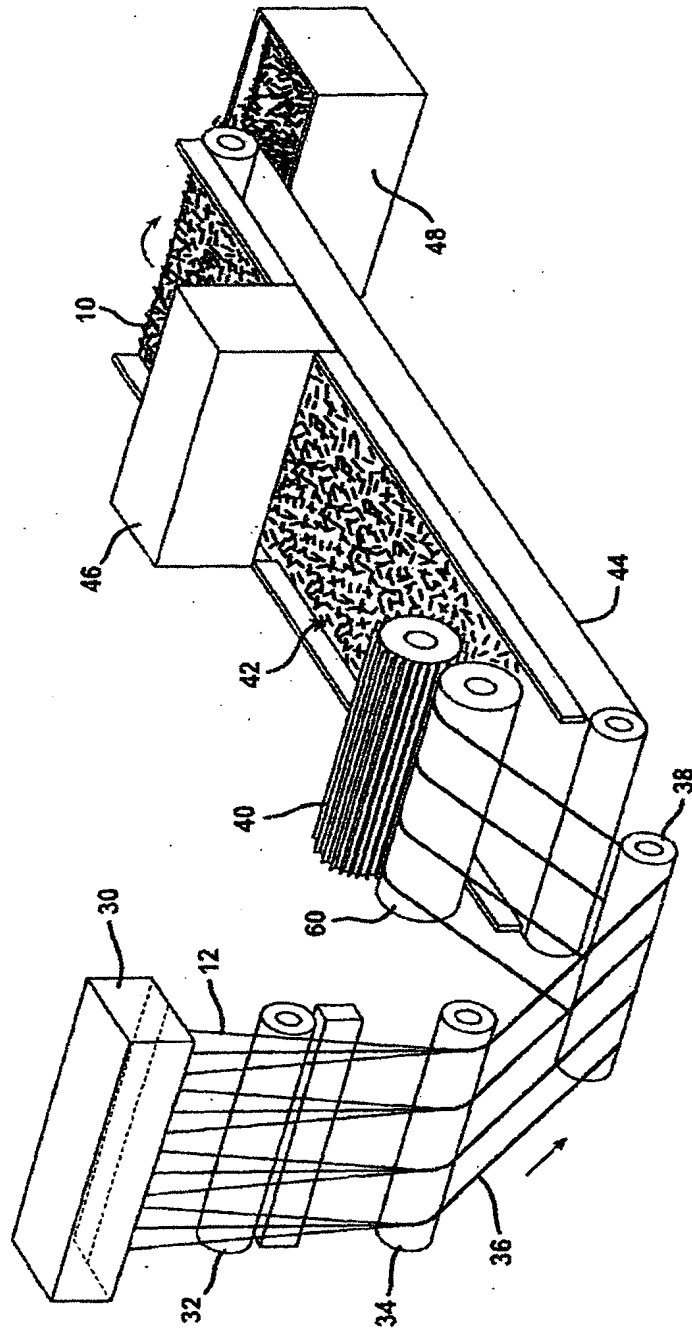


FIG. 3

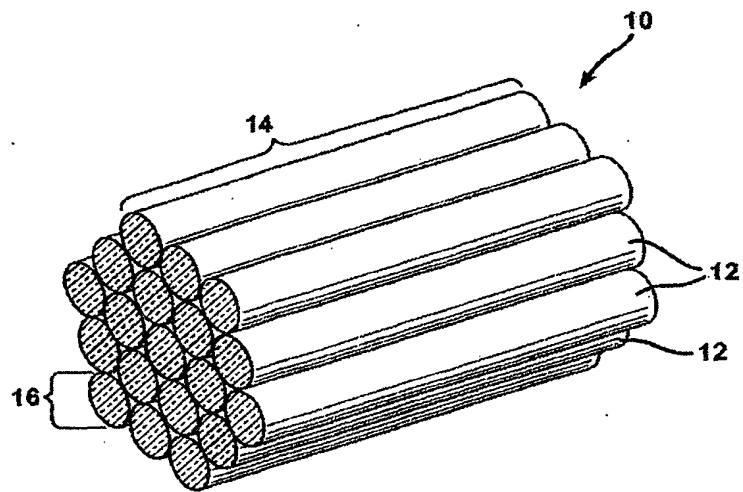


FIG. 4

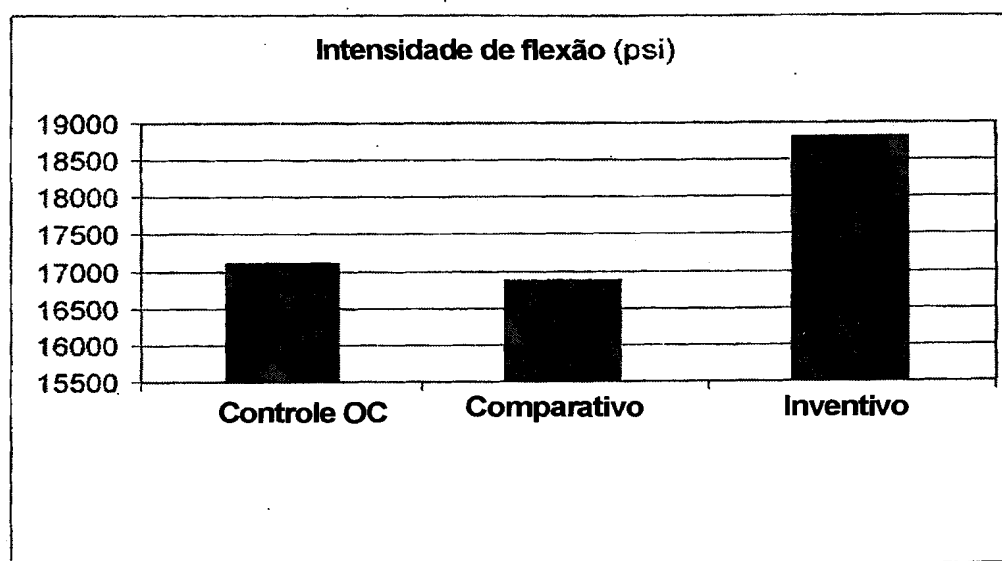


FIG. 5

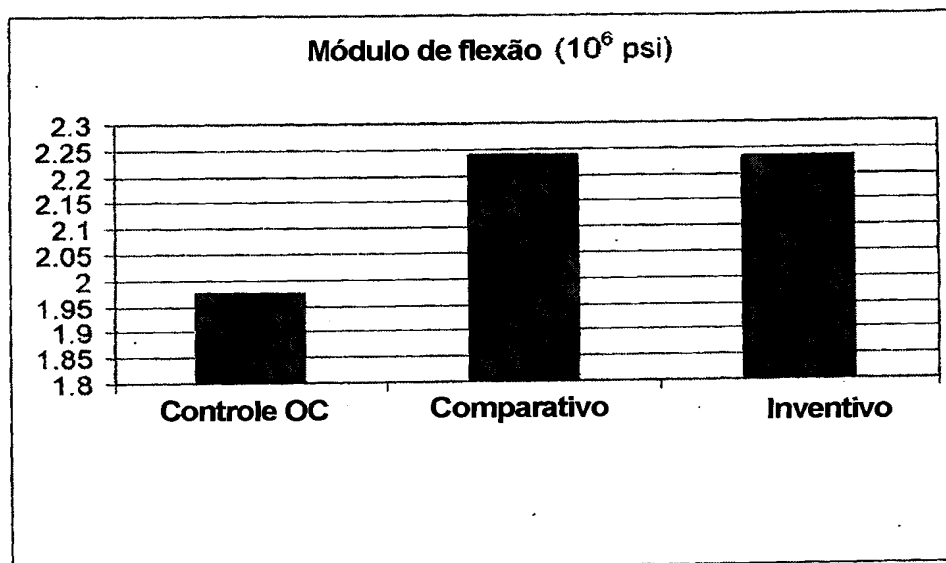


FIG. 6

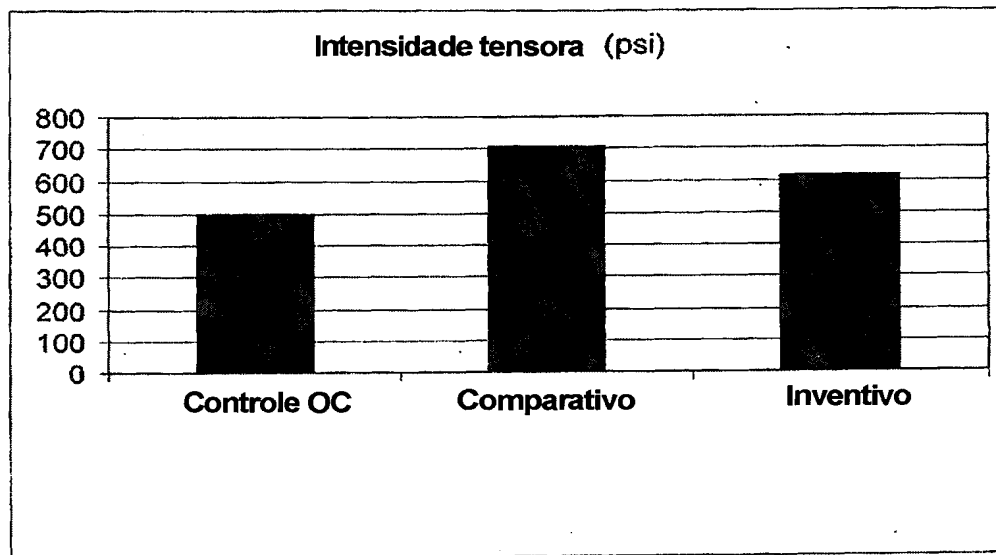


FIG. 7

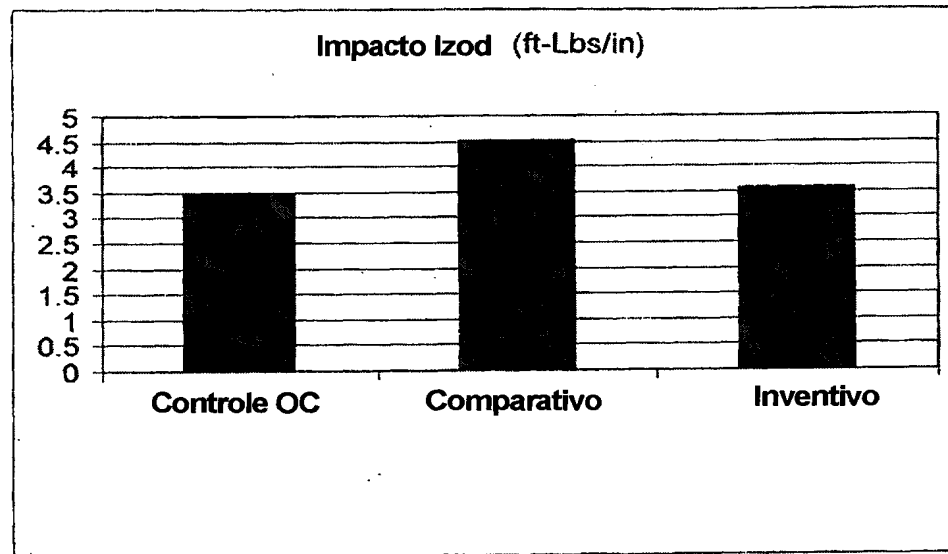


FIG. 8

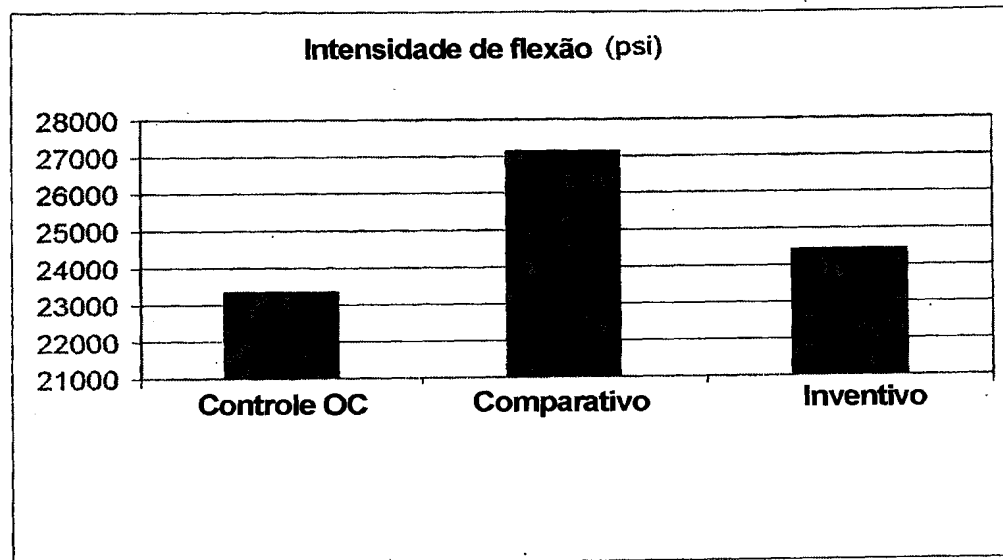


FIG. 9

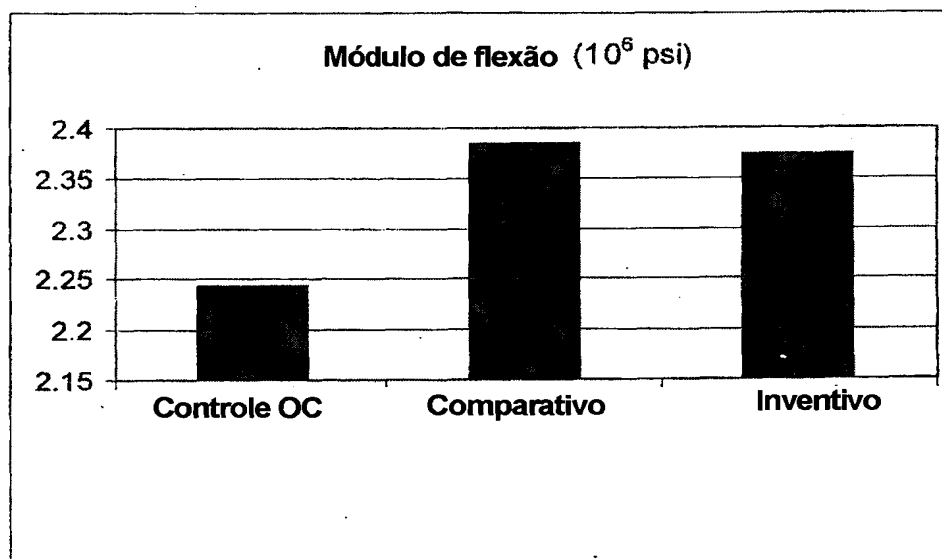


FIG. 10

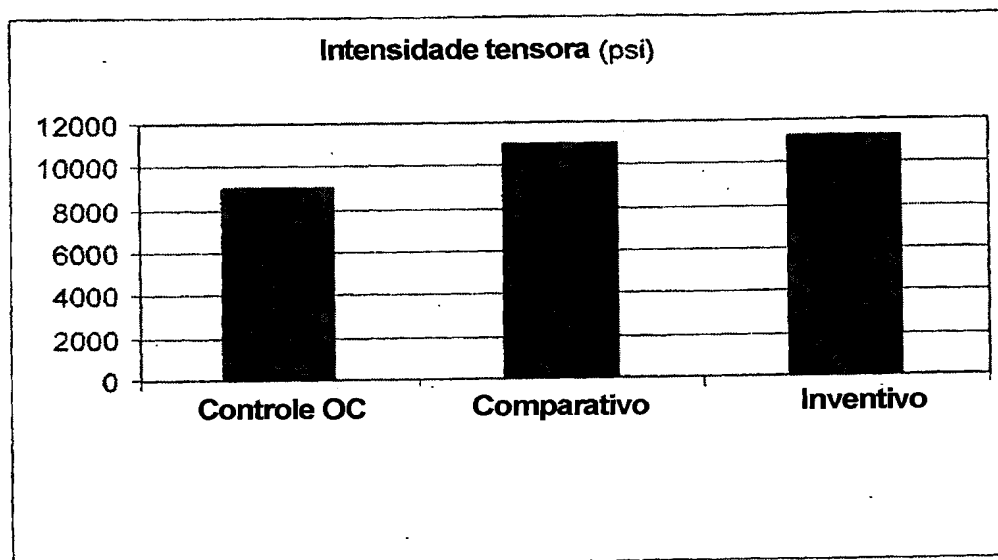
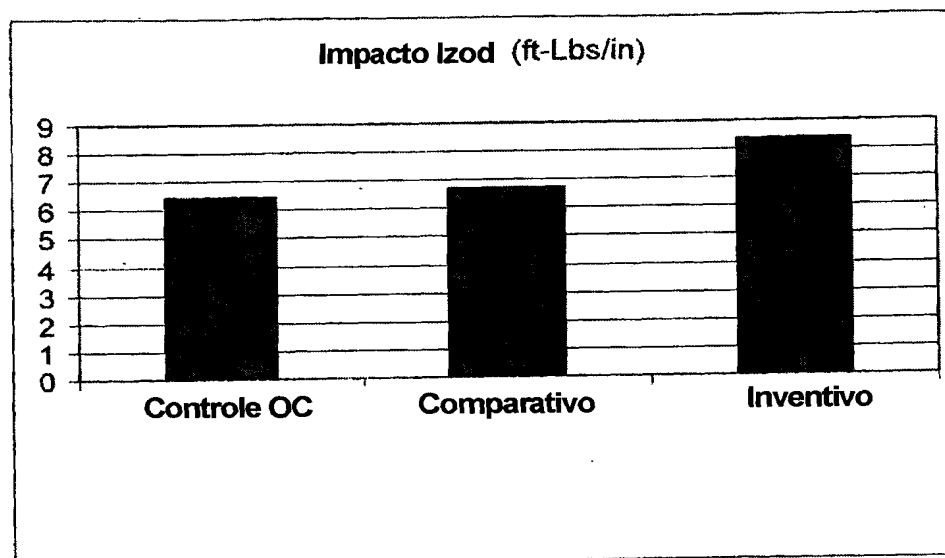


FIG. 11



RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE CALIBRAGEM PARA FIBRAS DE VIDRO"

Uma composição de calibragem que permite estratificação e secagem in-line de fibras de reforço para resinas termoendurecidas de reforço é provida. A composição de calibragem inclui pelo menos um agente de acoplamento de silano e um ou mais agentes de formação de filme de poliuretano bloqueados. O agente de bloqueio preferivelmente desbloqueia em uma temperatura que permite desbloqueio simultâneo ou quase simultâneo e cura do formador de filme de poliuretano. Os fios de fibra calibrados (12) podem ser estratificados para formar segmentos de fio estratificados e secos em um forno de leito fluidizado, tal como um forno de secagem Cratec®, in-line. Os fios de fibra estratificados podem em seguida ser usados em um composto de moldagem de volume e moldados em um artigo de compósito reforçado. Cortar as fibras de vidro in-line baixa os custos de fabricação para produtos produzidos a partir dos feixes de fibra calibrados (10). Adicionalmente, devido às fibras de reforço poderem ser estratificadas e secas em taxas muito mais rápidas com a composição de calibragem inventiva comparadas a processo de estratificação fora de linha convencionais, a produtividade é aumentada.