CH 651843 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 651 843 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 08 K 3/40

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

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(21) Numéro de la demande: 9357/80

(22) Date de dépôt: 18.12.1980

(30) Priorité(s): 03.04.1980 US 137063

(24) Brevet délivré le: 15.10.1985

(45) Fascicule du brevet publié le: 15.10.1985

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

(72) Inventeur(s):
Tamosauskas, Albert Edmund, Pittsburgh/PA (US)

(74) Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

(54) Composition d'ensimage pour fibres de verre et utilisation de ladite composition.

(57) On prépare une composition d'ensimage pour fibre de verres. Cette composition, destinée à accroître la protection des matériaux polymères renforcés par ces fibres contre la dégradation chimique due aux produits chimiques et/ou leurs produits de réaction ou de décomposition se trouvant sur les fibres, contient une émulsion de type huile dans l'eau, un agent formant un film et un agent de couplage. Elle peut contenir d'autres ingrédients conventionnels que l'on trouve dans les compositions d'ensimage.

Elle s'applique aux filaments tirés à partir de cônes de verre fondu, pendant leur formation.

REVENDICATIONS

1. Composition aqueuse d'ensimage pour les fibres de verre procurant une protection supplémentaire contre la dégradation des polymères renforcés par des fibres de verre traitées, composée de:

a) 0,5 à 15% poids d'une émulsion de type huile dans l'eau d'un antioxydant ayant une basse volatilité et une bonne résistance thermique, d'un solvant organique ayant un point d'ébullition supérieur à la température de traitement des fibres de verre mais assez bas cependant pour être vaporisé à la température de séchage des fibres de verre, qui possède un indice de kauri-butanol situé entre 10 et 50 si l'antioxydant est essentiellement de nature aliphatique ou alors compris entre 50 et 100 si l'antioxydant est de nature essentiellement aromatique, d'un mélange d'au moins deux émulsifiants choisis dans le groupe des émulsifiants anioniques, cationiques ou non-ioniques ayant un indice HLB compris entre 12 et 27,

b) d'un agent formant un film selon une quantité comprise entre le 0,5 et les 15% du poids,

c) d'un agent de couplage selon une quantité comprise entre le 0,5 et les 10% du poids.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par la présence d'un lubrifiant selon une quantité comprise entre 0,001 et 1% du poids.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent formant un film est une résine époxyde et que l'agent de couplage est un aminosilane.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'antioxydant est choisi parmi les antioxydants phénoliques bloqués ou parmi les antioxydants à base de diarylamine qui présentent une perte de poids par volatilisation qui est inférieure à 20%, ceci étant déterminé par l'analyse thermogravimétrique.

5. Composition d'ensimage selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport de l'antioxydant sur le solvant est compris entre 0,5 et 1,5.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'antioxydant est le 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphénol)propionate d'octadécyle et que le solvant organique est le xylène.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'antioxydant est le tétrakis(méthylène-3-3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphénol)propionate-méthane et que le solvant est la méthyl-éthylcétone.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'antioxydant est la diphénylamine substituée 4,4′-(2-(2-phényl)propyl)diphénylamine et que le solvant est l'acétone.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'antioxydant est un condensat de trois parts de 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec une part de crotonaldéhyde et que le solvant est la cyclopentanone.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le mélange des émulsifiants est composé d'éthers de nonylpolyéthylèneglycol ayant un indice HLB de 11,7, de nonylphénoxypolyéthylènoxyéthanol ayant un indice HLB de 13 et d'un produit de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol, le produit ayant un indice HLB de 16,5.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le mélange des émulsifiants est composé d'huile végétale polyéthoxylée ayant un indice HLB de 13,6, d'un condensat de poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) ayant un indice HLB de 24 et de monolaurate de polyoxyéthylène(4) sorbitane ayant un indice HLB de 13,3.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le mélange des émulsifiants est composé d'un condensat de poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) ayant un indice HLB de 24, d'un condensat de poly(oxypropylène)-poly(oxyethylène) ayant un indice HLB de 17, et d'huile végétale polyéthoxylée ayant un indice HLB de 13,6.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le mélange des émulsifiants est composé d'octylphénoxypolyéthoxyéthanol ayant un indice HLB de 13,5 et d'octylphénoxypolyéthoxyéthanol ayant un indice HLB de 12,5.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient une résine époxyde selon une quantité s'élevant jusqu'à environ 40% du poids de l'émulsion et qui sert de support à l'antioxydant.

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée par la présence d'un polyol de polyalkylène dont la quantité est comprise entre le 1 et les 5% du poids de l'émulsion définie sous lettre a) et qui sert à stabiliser ladite émulsion.

16. Procédé de préparation d'une composition d'ensimage pour fibres de verre selon la revendication 1, caractérisé par le fait que

a) on mélange une quantité comprise entre 5 et 60% poids d'un ou de plusieurs antioxydants à base de phénols bloqués ou de diphénylamine, qui présentent une perte de poids inférieure à 20% poids lors d'une analyse thermo-gravimétrique, avec un ou plusieurs solvants organiques selon un rapport compris entre 0,19 à 1,5 d'antioxydant/solvant où le solvant a un indice de kauri-butanol compris entre 10 et 50 si l'antioxydant est de nature essentiellement aliphatique et entre 50 et 100 si l'antioxydant est principalement de nature aromatique,

b) on combine le mélange obtenu sous a) avec un mélange d'émulsifiants composé d'un ou de plusieurs émulsifiants nonioniques ou d'un ou de plusieurs émulsifiants anioniques ou d'un mélange de ceux-ci et dont l'indice HLB global est compris entre 12 et 27 et avec une quantité d'eau comprise entre 70 et 99% du poids de l'émulsion définie sous lettre a),

c) on ajoute au mélange obtenu sous lettre b) un agent formant un film selon une quantité comprise entre le 0,5 et les 15% du poids total de la composition, et

d) on ajoute au mélange obtenu sous lettre c) un agent de couplage selon une quantité comprise entre le 0,5 et les 10% du poids total de la composition.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le mélange des émulsifiants est combiné avec le mélange antioxydant-solvant en ajoutant tout d'abord un ou plusieurs des émulsifiants nonioniques du mélange puis en partageant la quantité de l'autre émulsifiant nonionique en deux portions et en ajoutant l'une des deux portions au mélange alors que l'autre est d'abord diluée avec de l'eau puis on l'ajoute au mélange contenant l'antioxydant.

18. Procédé de fabrication des fibres de verre destiné à réduire la dégradation chimique des polymères renforcés par ces fibres de verre, dégradation qui peut résulter d'interactions entre des produits chimiques situés sur les fibres de verre et le polymère, ceci à haute température, ou alors d'interactions entre les produits de réaction ou de dégradation desdits produits chimiques et le polymère, ce procédé consistant en:

a) tirer des filaments de verre à partir de cônes de verre fondu, ceci à grande vitesse,

b) appliquer aux filaments pendant leur formation une composition d'ensimage selon la revendication 1.

L'invention présentée ici concerne des approches pour améliorer les performances des polymères renforcés par des fibres, ceci dans des conditions de vieillissement, en utilisant des émulsions d'antioxydants de type huile dans l'eau qui sont insolubles ou immiscibles dans l'eau ou qui ont une solubilité limitée dans l'eau, ces émulsions sont faites de petites particules et elles possèdent une bonne stabilité.

En particulier, cette invention concerne des procédés et des compositions destinés à améliorer les performances des polymères renforcés par des fibres de verre dans des conditions de vieillissement à haute température. Ces compositions incluent l'utilisation d'émulsions de type huile dans l'eau d'antioxydants qui sont insolubles ou immiscibles ou qui ont une solubilité limitée dans l'eau et qui une faible volatilité et une bonne résistance thermique et qui ne provoquent pas de décoloration lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement des fibres de verre. Ces émulsions de type huile dans l'eau fournissent un moyen pour réduire la dégradation chimique des polymères renforcés par des fibres de verre enduites de compositions d'ensimage.

De façon à réduire la dégradation des polymères qui est due à l'oxygène ou à l'ozone, on a incorporé dans ceux-ci divers antioxydants à base de phénols bloqués ou de diarylamines. Un autre type de dégradation qui peut arriver est celle qui est due à différents produits chimiques autres que l'oxygène ou que l'ozone avec lesquels le polymère peut être en contact. De telles dégradations chimiques peuvent se produire quand le polymère est renforcé avec des matériaux qui ont été traités avec divers produits chimiques pour améliorer leur maniabilité et accroître leur compatibilité avec les polymères. On doit être prudent lors de la production des matériaux de renforcement contenant des produits chimiques de traitement, tels que des produits d'ensimage pour fibres de verre, pour éviter d'avoir des problèmes d'interactions entre les produits chimiques du matériau de renfort et les polymères. Toute interaction entre les divers produits chimiques du système ou leurs produits de réaction ou de décomposition et le polymère peut conduire à une certaine dégradation de celui-ci.

Cette dégradation peut diminuer les propriétés mécaniques du polymère renforcé au cours du temps et spécialement dans des conditions de vieillissement à haute température. Lorsque le polymère renforcé est soumis à des hautes températures pendant un certain temps, la dégradation du polymère peut être accélérée à cause de l'autooxydation thermique et de l'augmentation des vitesses de réaction de ces intéractions. Cette dégradation raccourcit le temps d'utilisation du polymère renforcé qui a habituellement de meilleures propriétés du fait du renforcement.

On a ajouté des antioxydants aux compositions destinées à préparer les polymères pour le renforcement, ceci sous formes solides ou liquides. De même, on a ajouté des antioxydants aux latex tels que ceux de caoutchouc, sous la forme de dispersions ou d'émulsions. Par exemple, l'antioxydant «Age Rite Resin D», disponible chez R.T. Vanderbilt Company Inc., qui est de la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoline polymérisée, peut être mis sous la forme d'une émulsion à 30% en fondant l'«Age Rite Resin D» dans de l'huile à machine légère et dans de l'acide oléique à 104°C puis en retirant le mélange du feu et en ajoutant du xylol. On dilue ensuite l'émulsifiant nonylphénoxypoly(éthylènoxy)éthanol, disponible chez GAF Corporation Chemichal Products sous le nom commercial d'«Igepal CO-630». On mélange des pastilles d'hydroxydes de potassium avec l'émulsifiant et on chauffe le tout à 88°C environ. Ce mélange émulsifiant est alors versé dans le mélange de l'antioxydant en agitant vigoureusement de manière à produire une émulsion qui comprend environ 32,1% d'huile pour 31,8% d'eau. D'autres dispersions et émulsions similaires sont décrites dans la brochure «Vanderbilt News» vol. 34, numéro 2, 1972, p. 13-24.

Une émulsion est formée d'un système à deux phases consistant en deux liquides non totalement miscibles, l'un des deux étant dispersé dans l'autre sous la forme de fines gouttelettes, alors qu'une suspension est un système bi-phasé où la phase dispersée est un solide. Comme on l'a mentionné ci-dessus, des émulsions et des dispersions d'antioxydants ont été utilisées dans des formulations contenant des latices de caoutchouc. La stabilité des émulsions de l'antioxydant dépend de facteurs concernant les émulsions en général: (1) le diamètre des particules, (2) la différence entre la densité de la phase interne, le liquide sous forme de gouttelettes, et celle de la phase externe, (3) la viscosité de l'émulsion concentrée, (4) la charge des particules, (5) le choix du type d'émulsifiant et sa concentration et (6) les conditions d'entreposage comprenant l'agitation, la température, la dilution et l'évaporation.

D'autres applications des émulsions d'antioxydants peuvent être développées si les émulsions contiennent des particules de petites dimensions, autour de 1,5 microns, et que la courbe de distribution des dimensions de ces particules soit suffisamment étroite. De telles applications se rencontrent dans l'industrie de l'enduction où les solutions de traitement pour divers matériaux pourraient bénéficier de ces émulsions d'antioxydants qui contiennent de petites particules étroitement distribuées. Les antioxydants, qui seraient particulièrement utiles dans ces émulsions contenant des petites particules étroitement distribuées, sont ceux qui possèdent une basse volatilité et/ou une bonne résistance thermique et/ou qui ne provoquent pas de décoloration.

Un objet de cette invention est de fournir une composition d'ensimage à base d'une émulsion de type huile dans l'eau d'un antioxydant et spécialement d'antioxydants ayant une basse volatilité et/ou une bonne résistance thermique et/ou qui ne provoquent pas de décoloration, émulsion qui est composée de particules ayant une taille moyenne inférieure à 1,5 microns et dont la distribution des dimensions des particules est étroite, qui possède une bonne stabilité et qui se laisse bien diluer jusqu'à de basses concentrations, en fait une composition de traitement pour les fibres de verre qui seront utilisées dans le renforcement des divers matériaux polymères, composition qui permet de réduire la dégradation du polymère, renforcé due aux interactions entre les produits chimiques de la composition ou leurs produits de réaction ou de décomposition et le matériau polymère.

Un autre objet de cette invention est de fournir un procédé qui permet de réduire la dégradation des polymères renforcés par des fibres de verre, dégradation qui est due aux interactions entre les produits présents dans les fils de fibres de verre et/ou les produits résultant de leur réaction ou de leur décomposition thermique due aux conditions d'un vieillissement à haute température, ce qui provoque une diminution des performances mécaniques du polymère renforcé.

Selon cette invention, les objets mentionnés ci-dessus ainsi que d'autres qui découlent de la discussion suivante, sont réalisés par un procédé qui permet de réduire la dégradation chimique des polymères due aux interactions entre les produits de la composition d'ensimage et/ou leurs produits de réaction ou de décomposition thermique et le polymère, ceci étant obtenu par l'addition d'un antioxydant soit dans la composition de traitement pour le renforcement soit dans le matériau polymère, antioxydant qui possède une basse volatilité et une bonne résistance thermique.

Les compositions de traitement pour le renforcement telles

que les compositions d'ensimage pour fibres de verre, contiennent l'antioxydant sous la forme d'une émulsion de type huile dans l'eau dont les particules sont de petites dimensions étroitement distribuées de façon à ce que la composition de traitement recouvre bien la surface du matériau de renforcement. Les compositions de traitement peuvent contenir d'autres composants que l'on trouve normalement dans les solutions de traitement pour les fibres de verre. Comme exemples non-exhaustifs de ces composants on peut mentionner les agents de couplage, les agents formant un film, les lubrifiants, les surfactants, et d'autres produits semblables.

L'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant permet d'obtenir de fortes concentrations, jusqu'à 60% du poids de l'émulsion aqueuse, d'antioxydant à base de phénol bloqué ou de diarylamine qui est insoluble ou faiblement soluble dans l'eau, qui a une faible volatilité et une bonne résistance thermique et qui présente une bonne compatibilité avec le polymère. L'émulsion contient aussi un solvant organique qui est fugace à des températures comprises entre une température légèrement supérieure à la température ambiante et une température légèrement supérieure à celle qui est utilisée lors du traitement du matériau de renfort avec l'émulsion.

Cette émulsion contient aussi un mélange d'émulsifiants dont l'indice HLB apparent est compris entre environ 12 et environ 27.

Une basse volatilité signifie que l'antioxydant subit une perte inférieure à environ 20% poids lors d'une analyse thermogravimétrique consistant à chauffer environ 6 mg d'antioxydant jusqu'à 250°C et à les maintenir pendant 30 minutes à cette température. Ceci permet d'assurer la présence d'une quantité suffisante d'antioxydant dans le polymère.

Une bonne résistance thermique signifie que l'antioxydant ne se décomposera pas d'une façon qui lui fasse perdre ses propriétés à des températures inférieures à environ 93°C (200°F).

La compatibilité entre l'antioxydant et le polymère à renforcer dépend du fait que l'antioxydant soit capable de former des liaisons secondaires comme les liaisons hydrogènes, les liaisons de Van der Waals, les interactions dipolaires ou les liaisons ioniques avec le polymère. Si l'antioxydant est très compatible avec le polymère et qu'il forme facilement des liaisons secondaires avec le polymère, la volatilité de l'antioxydant peut approcher la limite supérieure de perte de poids.

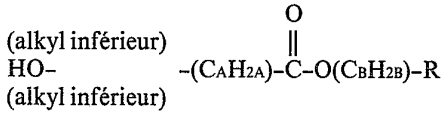
En général le procédé de cette invention comprend les opérations suivantes. On prépare l'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant. La solution aqueuse de traitement contenant l'émulsion est préparée avec au moins un agent formant un film et un agent de couplage et avec éventuellement un lubrifiant et d'autres additifs d'ensimage habituels utilisés pour traiter les fibres de verre. Le verre est transformé en fils de fibres de verre et pendant la formation on applique la solution aqueuse de traitement aux fibres de verre. La solution de traitement, ou composition d'ensimage, est séchée pour éliminer l'eau et le solvant fugace. Les fibres de verre traitées sèches sont utilisées sous n'importe quelle forme pour renforcer les polymères.

En plus de l'incorporation d'antioxydant dans le polymère au moyen d'une émulsion de type huile dans l'eau, l'antioxydant à basse volatilité ayant une bonne résistance thermique peut être incorporé dans le polymère pendant la polymérisation et/ou la prise à sec pour préparer le polymère renforcé par des fibres. Cette addition constitue un excès par rapport à la quantité d'antioxydant qui est utilisée habituellement dans les formulations. Habituellement on en prend une quantité qui varie entre moins que 1 partie par cent parties de polymère et environ 3 parties par cent parties de polymère. Cette addition protège le polymère durant la mise en forme et ultérieurement contre l'oxygène, l'ozone et l'eau. La quantité ajoutée en supplément de celle qui est inclue pour obtenir une telle protection, permet de protéger le polymère renforcé par les fibres contre une dégradation chimique. Cette dégradation chimique est associés avec les interactions des produits chimiques des solutions de traitement et/ou leurs produits de réaction et/ou de dégradation thermique utilisées pour traiter le matériau de renfort.

Bien que l'aspect théorique de la dégradation du polymère renforcé ne soit pas complètement élucidé, on pense qu'il existe des interactions chimiques entre les produits chimiques de la solution d'ensimage déposée sur les fibres ou entre les produits de réaction et/ou de décomposition thermique de ces produits et le polymère. Ces interactions occasionnent une dégradation chimique du polymère qui est plus grave que celle qui est causée par l'oxygène, l'ozone ou l'eau. Cette dégradation chimique se manifeste spécialement lorsque le polymère est soumis à des températures élevées. On pense que cette dégradation est autre chose qu'une autooxydation thermique du fait que le moulage des polymères renforcés par des fibres a lieu dans des moules fermés, ce qui réduit la quantité d'oxygène présente, et du fait que le matériau de renforcement comme des fibres de verre contient peu ou pas du tout d'humidité car les fibres de verre ont été séchées pour réduire leur contenu en eau avant l'opération de moulage. On croit d'autre part que certains composés présents dans la solution de traitement et sur les fibres de verre traitées peuvent subir une dégradation thermique dans des conditions qui sont plus douces que celles qui provoquent la dégradation du polymère. Un des composés impliqués dans ces réactions serait par exemple un composé de type polyoxyalkylène qui est utilisé comme émulsifiant non-ionique dans les solutions de traitement.

On a découvert que l'addition ou l'incorporation dans le polymère ou dans une composition d'ensimage aqueuse pour fibres de verre d'antioxydants à base de phénols bloqués ou de diarylamines ayant une basse volatilité, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec le polymère, permet de réduire la dégradation chimique de ce polymère, renforcé par des fibres. Cette réduction de la dégradation chimique prolonge la durée de vie de ces polymères renforcés qui gardent plus longtemps leurs propriétés mécaniques, ceci particulièrement dans des conditions de vieillissement à haute température.

Les types d'antioxydants à base de phénols bloqués et/ou de diarylamines qui peuvent être utilisés incluent les composés phénoliques bloqués à haut poids moléculaire, les composés bis-phénoliques bloqués à haut poids moléculaire, les amines phénoliques bloquées à haut poids moléculaire, les composés monophénoliques bloquées à haut poids moléculaire, le triester de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamique avec la 1,3,5-tris(2-hydroxyéthyl)-bis-triazine-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trione, les phénols alkylès et les produits de condensation des phénols et des bis-phénols comme les condensats 3:1 du 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique, les phénols bloqués tétrafonctionnels comme le tétrakis(méthylène-3) 3′, 5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl(propionate)méthane, l'octadécyl-(di-tert-butyl-hydroxyphényl-propionate) et d'autres composés phénoliques de structure suivante:



dans laquelle A vaut entre 0 et 6 inclus et B vaut entre 2 et 30 inclus et R est soit un atome d'hydrogène soit un hydroxyle comme dans les composés suivants: le 1,2-propylèneglycol-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate; l'éthylèneglycol-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]; le néopentyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]; l'éthylène-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)acétate]; la glycérine-(n-octadécanoate-2,3-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)acétate); le sorbitol-hexa-[3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]; le 2-hydroxyéthyl-7-(3-méthyl-5-tert-butyl-4-hydroxyphényl)heptanoate, la N,N'-hexaméthylène-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)-hydrocinnamide et d'autres semblables; le polybutyl-bisphénol; les esters des arylphénols éthoxylés et les bis-arylphénols tel que l'ester acétique du produit de la condensation de 5 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de benzylphénol; l'ester laurique du produit de la condensation de 24 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de bis-benzylphénol; l'ester stéarique du produit de la condensation de 10 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha-méthyl-benzylphénol; les esters adipiques neutres du produit de la condensation de 2 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha, alpha'-diméthyl-benzylphénol; l'ester dipélargonique du produit de la condensation de 17 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de bis-méthyl-benzyl-phénol; l'ester malonique neutre du produit obtenu par la condensation de 8 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha-phénylbenzylphénol; l'ester palmitique du produit obtenu par la condensation de 3 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'alpha-méthyl-benzylphénol et d'autres produits similaires; les produits obtenus par la condensation du dihydrazide d'oxalyle avec les composés 3-tert-butyl-4-hydroxy-aryl-carbonylés tel que le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldéhyde. Les antioxydants qui sont spécialement efficaces comprennent les corps suivants: le tétrakis(méthylène 3,3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphénol)-propionate méthane, les diphénylamines substituées comme la 4,4'-[2-(2-phényl)propyl]diphénylamine; le produit de condensation 3:1 du 3-méthyl-6-tert-butyl-phénol avec l'aldéhyde crotonique et l'octadécyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate et d'autres, le produit obtenu par la condensation du dihydrazide d'oxalyle avec les composés 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyaryl-carbonylés; les esters des arylphénols et le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène. Les antioxydants qui tirent le plus d'avantages de cette invention sont ceux qui sont immiscibles ou insolubles dans l'eau.

Lorsque l'antioxydant possède un haut degré de compatibilité avec les monomères polymérisés qui forment le polymère qui sera renforcé par des matériaux fibreux, on peut l'ajouter directement au polymère pour empêcher la dégradation chimique due aux produits présents dans le matériau fibreux ou à leurs produits de dégradation. Les polymères organiques synthétiques qui seront renforcés par des matériaux fibreux et qui sont utilisables avec cette invention, comprennent de manière non-exclusive les polymères vinyliques comme les poly-alpha-oléfines tels que les polyéthylène, polypropylène, polybutylène, polyisoprènes et d'autres similaires y compris les copolymères des poly-alpha-oléfines; les polyuréthanes tels que ceux qui sont préparés à partir des polyols et des polyisocyanates organiques; les polyamides telle que la polyhexaméthylène-adipamide; les polyesters comme les téréphtalates de polyméthylène, les téréphtalates de polybutylène, les téréphtalates de polyéthylène et de polypropylène; les polycarbonates, les polyacétals, le polystyrène, et les copolymères résistants à l'impact qui contiennent des copolymères de butadiène et de styrène ou ceux qui sont formés par la copolymérisation de l'acrylonitrile, du butadiène et/ou du styrène.

En général on ajoute une petite quantité d'antioxydant aux polymères pendant la polymérisation, bien que de plus grandes quantités soient ajoutées pendant les opérations suivantes de la fabrication des polymères renforcés. Habituellement on utilise une quantité d'antioxydants qui varie entre environ le 0,005% en environ les 3% du poids de la composition stabilisée. Dans le polypropylène, des quantités qui varient entre environ 0,01% et 3% poids sont considérées comme avantageuses et on prendra de préférence des quantités comprises entre environ le 0,01 et environ le 1% du poids. En conséquence, la quantité d'antioxydant qui est nécessaire pour éviter la dégradation chimique due aux produits contenus dans le matériau de renforcement ou aux produits formés par la réaction ou la décomposition de ceux-ci, doit être une quantité supplémentaire comprise entre environ 0,25 et environ 1,0 partie par 100 parties de polymère et de matériau de renfort, qui est ajoutée au polymère qui peut déjà contenir jusqu'à 3% de certains antioxydants. Cette quantité supplémentaire d'antioxydant peut être ajoutée au polymère à renforcer à n'importe quel moment avant la production finale du matériau renforcé. Il est plus avantageux d'ajouter cette quantité supplémentaire d'antioxydant au polymère polymérisé qui est prêt à être combiné avec le matériau de renforcement, qui est de préférence des fibres de verre. L'antioxydant peut être ajouté sous n'importe quelle forme telle qu'une forme solide ou liquide ou sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion dans un milieu aqueux ou non-aqueux.

Lorsque la quantité supplémentaire d'antioxydant est incorporée dans la solution aqueuse d'ensimage répartie sur le matériau de renforcement comme par ex. des fibres de verre, on ajoute l'antioxydant à la solution de traitement pour les fibres de verre sous la forme d'une émulsion de type huile dans l'eau. L'émulsion aqueuse est nécessaire pour fournir un revêtement uniforme sur les fibres de verre pendant leur formation. De façon à rédiure la dégradation du polymère renforcé par des matériaux fibreux contenant des produits chimiques qui sont la cause de cette dégradation, la quantité d'antioxydant présente dans l'émulsion doit être comprise entre environ les 5 et les 60% du poids de l'émulsion.

L'émulsion de type huile dans l'eau des antioxydants mentionnés ci-dessus, qui sont immiscibles ou insolubles dans l'eau, comprend à côté de l'antioxydant un ou plusieurs solvants organiques et un ou plusieurs émulsifiants.

Le solvant organique varie suivant les différents antioxydants utilisés de telle sorte que si l'antioxydant est principalement de nature aliphatique le solvant organique aura un faible indice de kauri-butanol d'environ 10 à environ 50 et son point d'ébulition sera compris entre la température ambiante et environ 250°C, étant entendu que le point d'ébullition doit être situé à une température supérieure à la température du traitement des fibres de verre par la solution aqueuse d'ensimage. Si l'antioxydant a plus qu'environ 60% d'aromaticité le solvant organique aura un indice de kauri-butanol compris entre environ 50 et environ 100 et un point d'ébullition compris entre la température ambiante et environ 250°C, mais en dessus de la température d'utilisation de l'émulsion. L'utilisation de solvants organiques ayant un point d'ébullition situé en dessus de 250°C n'est pas avantageuse du fait que le solvant doit être éliminé après que le matériau de renforcement a été traité. Lorsque le solvant a un point d'ébullition en dessous d'environ 100°C et jusqu'à environ 150°C l'utilisation d'un appareil d'aspiration pour controler le dégagement des vapeurs est nécessaire.

L'indice de kauri-butanol est une mesure du pouvoir de solvatation des thinners où sa valeur indique le nombre de millilitres de solvant qui sont nécessaires pour provoquer un

trouble lorsqu'on les ajoute à 20 grammes d'une solution de gomme kauri dans le butanol. Cette solution est préparée en dissolvant 100 g de gomme kauri dans 500 g de butanol. Les solvants qui ont un faible caractère aromatique sont de forts agents de précipitation pour la résine et donnent donc de basses valeurs.

A l'opposé, les solvants fortement aromatiques donnent de hautes valeurs. L'indice de kauri-butanol est déterminé de préférence par rapport à un des deux standards suivants, l'un est du toluène à un degré, ayant un indice de 105, qui est utilisé lorsque le solvant a un indice supérieur à 60 et l'autre est un mélange de 75% de n-heptane et de 25% de toluène qui est utilisé lorsque le solvant organique a un indice de 40. Cette méthode est décrite dans le Standard ASTM D.1133-54T. Les solvants organiques, parmi lesquels on choisit ceux qui ont un bas ou un haut indice de kauri-butanol, sont des solvants tels que les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les esters, les éthers, les alcools, les cétones, les produits de la distillation du pétrole et les distillats des goudrons de charbon et les mélanges de ceux-ci. Comme exemples de solvants organiques qui ont un bas indice de kauri-butanol et qui sont utiles lorsque l'antioxydant est de nature aliphatique principalement, on peut citer les hydrocarbures isoparaffiniques. Parmi les hydrocarbures isoparaffiniques qui sont vendus dans le commerce on peut citer les «Isopar» de EXXON Company USA ou les «Soltrols» produits par Phillips Petroleum qui ont des points d'ébullition situé dans les domaines mentionnés ci-dessus. Comme exemples de solvants organiques qui ont un haut indice de kauri-butanol on peut mentionner les solvants disponibles dans le commerce sous le nom de «HI-SOL-10» ou «HI-SOL-15» produits par Ashland Chemical Company, Ohio. Le solvant «HI-SOL-10» a un point d'ébullition à 150°C (308°F) et un point éclair à 40,6°C (105°F) et un taux d'évaporation de 25,0 si on prend l'éther comme référence à 1. On peut aussi utiliser les solvants organiques vendus par EXXON Company USA, Division de EXXON Corp. Co. sous les noms de «Solvesso 150» ou «Solvesso 100».

Comme autres solvants organiques qui peuvent être utilisés pour la préparation de l'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant de cette invention on peut mentionner les solvants suivants, de manière non-limitative: le xylène, la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone, la cyclopentanone, la méthyl-isobutylcétone, le toluène, l'éthyl-cellosolve, l'acétate de butylcarbitol, l'acétate de butyl-cellosolve, le trichloréthylène, le chlorure de méthylène, l'acétate d'amyl, l'acétate d'éthyle et d'autres.

Le rapport entre l'antioxydant et le solvant varie selon la nature de l'antioxydant et celle du solvant utilisés, mais il sera en général compris entre environ au moins 60 et environ 40 d'antioxydant sur le solvant et de préférence jusqu'à environ 40:60 et encore mieux entre environ 50 et environ 60.

On aura moins besoin de solvant si, lorsque l'antioxydant est de nature aromatique, le solvant a un indice de kauri-butanol très haut ou si l'antioxydant est de nature aliphatique l'indice de kauri-butanol du solvant approche 50.

La quantité de solvant utilisée pour préparer l'émulsion de l'antioxydant est en général comprise entre environ le 1 et les 50 pourcents du poids de l'émulsion. On peut toujours ajouter plus de solvant mais on n'en tirera pas d'avantages car le solvant est en général éliminé ultérieurement.

Le ou les émulsifiants de cette invention sont choisis parmi les émulsifiants non-ioniques ou parmi les mélanges d'un ou de plusieurs émulsifiants non-ioniques avec un émulsifiant anionique. Lorsqu'on utilise plus qu'un émulsifiant, le mélange comprend au moins deux émulsifiants. Les émulsifiants sont choisis pour donner un équlibre hydrophile/lipophile (indice HLB) à l'émulsifiant ou au mélange des émulsifiants qui soit compris entre environ 12 et environ 27. Comme exemples non-exclusifs de tels émulsifiants utilisables dans les mélanges, on peut citer les émulsifiants non-ioniques comme les alcools éthoxylés, les alkylphénols éthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters des acides gras éthoxylés et les huiles, les esters d'acides gras, les esters du glycérol, les esters du glycol, les monoglycérides et leurs dérivés, les dérivés du sorbitane, les esters du sucrose et leurs dérivés, les ethers d'alkylèneglycol, les polyéther-alcools d'alkyles, les polyéther-alcools d'alkylaryles et les condensats de polyoxydes d'alkyles. Comme exemples non-exclusifs d'émulsifiants anioniques on peut donner les sulfonates d'alkyles, les esters phosphoriques, les acides polyaminocarboxyliques et les agents séquestrants relatifs, les dérivés sulfoniques des succinates, les sulfates d'alcools, les sulfates d'alcools éthoxylés, les sulfates et les sulfonates d'alkylphénols éthoxylés, les huiles, les esters d'acides gras et d'autres. La quantité d'émulsion est comprise entre environ les 3 et les 15 pourcents du poids de l'émulsion.

En plus de l'antioxydant, du solvant organique et d'un ou de plusieurs émulsifiants, l'émulsion contient une certaine quantité d'eau qui est nécessaire pour réaliser une émulsion de type huile dans l'eau et qui est en général comprise entre environ 28 et environ 70 pourcents poids. Si l'émulsion doit être transportée sur une longue distance, il est plus pratique d'utiliser la quantité minimale d'eau qui est nécessaire pour faire l'émulsion qui sera alors une émulsion concentrée qu'on diluera ensuite sur le lieu de l'utilisation.

Pour préparer l'émulsion de cette invention on dissout un ou plusieurs des antioxydants mentionnés ci-dessus dans un ou plusieurs des solvants organiques appropriés au type d'antioxydant utilisé. De même, on peut fondre le ou les antioxydants puis on les ajoute au solvant organique fugace. Le mélange composé du ou des antioxydants et du ou des solvants organiques fugaces peut être chauffé modérément pour faciliter la dissolution des antioxydants. On ajoute au mélange de l'antioxydant dissous dans le solvant organique un ou plusieurs émulsifiants et on émulsifie le tout selon des méthodes connues. De telles méthodes comprennent la méthode directe de préparation d'une émulsion ou la méthode indirecte qui consiste à ajouter de l'eau jusqu'à ce que l'huile se transforme en une émulsion de type huile dans l'eau. La quantité d'eau ajoutée à la solution organique de l'antioxydant et du mélange des émulsifiants est celle qui permet d'obtenir une émulsion qui contient entre environ 28 et environ 70 pourcents poids d'eau.

L'homogénéisation peut être réalisée per différents appareils qui appliquent au mélange organique aqueux de grandes forces de cisaillement. Un exemple d'un tel appareil est le moulin d'Eppenbach pour colloïdes avec une ouverture de 20. On peut aussi utiliser un homogénéisateur de Manton-Gaulin à des pressions de 210 à 420 kg/cm^2 (3000 à 6000 psi). L'émulsifiant ou la mélange des émulsifiants peut être ajouté au mélange du ou des antioxydants et du ou des solvants organiques séparément ou selon n'importe quelle combinaison des émulsifiants. Après l'addition des émulsifiants on dilue lentement le mélange avec de l'eau d'après la méthode d'inversion de l'émulsion, l'eau pouvant être à température ambiante ou plus chaude. On ajoute lentement l'eau jusqu'à ce que l'émulsion s'inverse en une émulsion de type huile dans l'eau puis on refroidit l'émulsion jusqu'à la température ambiante. Pendant le refroidissement ou ultérieurement on ajoute de l'eau supplémentaire pour amener l'émulsion à sa concentration prévue. La quantité d'eau ajoutée à l'émulsion représente au moins environ les 28 pourcents du poids de l'émulsion finale.

Une des utilisations de l'émulsion de l'antioxydant qui est particulièrement avantageuse est celle qui consiste à l'incor-

porer dans une solution de traitement pour les fibres de verre. L'émulsion contient de fines gouttelettes qui permettent d'obtenir un revêtement pratiquement uniforme à la surface des fibres de verre avec la solution de traitement. L'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant peut être transformée en une solution aqueuse de traitement ou, comme on dit dans le domaine, en une composition d'ensimage pour fibres de verre, en combinant l'émulsion avec des ingrédients de compositions d'ensimage tels que des agents formant un film, des agents coupleurs, des lubrifiants et peut-être d'autres composants comme des adoucisseurs, des agents mouillants, des agents anti-mousse et d'autres surfactants. Cette préparation peut impliquer la lente addition de l'émulsion à un mélange aqueux contenant un ou plusieurs agents de couplage, des lubrifiants ou des agents plastifiants et des agents formant un film et le reste de l'eau pour réaliser la composition aqueuse d'ensimage. Il est aussi possible d'ajouter le ou les agents de couplage, lubrifiants, agents adoucissants, agents formant un film ou d'autres agents d'ensimage à un mélange contenant seulement l'émulsion ou l'émulsion plus un ou plusieurs des ingrédients mentionnés ci-dessus. Une fois que l'on a préparé l'émulsion de cette invention, la composition aqueuse d'ensimage peut être réalisée selon n'importe quelle méthode connue dans le métier. Par exemple, les quantités d'agents de couplage, de lubrifiants, d'agents formant un film ou d'autres ingrédients d'ensimage peuvent être comprises dans les domaines suivants:

en pourcents par rapport au poids de la composition aqueuse d'ensimage:

agent de couplage	d'environ 0,5 à environ 10
lubrifiant	d'environ 0,001 à environ 1
agent formant un film	d'environ 0,5 à environ 15

La composition aqueuse d'ensimage peut être appliquée aux fibres de verre individuelles pendant leur formation par n'importe quelle méthode habituelle d'application des compositions d'ensimage à des fibres de verre. Les fibres de verre sont effilées à partir de filets de verre fondu qui peut être du verre de type E ou de type 621 ou n'importe quel dérivé non polluant de ceux-ci. De telles méthodes sont présentées dans le Brevet U.S. No 4027071 (Motsinger) qui est cité ici comme référence.

Les fibres de verre ensimées sont séchées pour éliminer l'humidité et le solvant organique fugace. Ce séchage peut être accompli par de l'air ou dans un four. Les fibres de verre ensimées sèches peuvent être utilisées sous n'importe quelle forme telle que des fibres, des fils, des fragments de fils secs ou mouillés, des nappes ou d'autres, pour renforcer des polymères comme les polyamides tel que le Nylon 6; les polyesters tel que le téréphtalate de polybutylène; les polyoléfines comme le polyéthylène, le polypropylène et les copolymères de ceux-ci et d'autres semblables.

Dans la forme préférée d'exécution de cette invention, l'antioxydant utilisé pour empêcher la dégradation chimique du polymère renforcé qui est due à une interaction chimique entre les produits présents sur le matériau fibreux de renfort ou les produits de réaction ou de dégradation thermique de ceux-ci et le polmyère est ajouté à la solution aqueuse de traitement pour le matériau fibreux qui est de préférence des fibres de verre. On préfère incorporer l'antioxydant dans la solution de traitement en combinant l'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant avec les autres composants pour former ainsi la solution aqueuse de traitement.

Dans cette émulsion de type huile dans l'eau les antioxydants utilisés ont une relativement basse volatilité, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec les polymères.

L'émulsion préférée utilise d'environ 5 à environ 60% poids et encore mieux d'environ 5 à environ 25% poids de 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionate) d'octadécyle disponible chez Ciba Geigy Corporation sous le nom commercial d'«Irganox 1076». Cet antioxydant est une poudre cristalline blanche qui est fluide et qui possède un intervalle de fusion entre 50 et 55°C et un poids moléculaire d'environ 531. On le dissout de préférence suivant un rapport 1 à 1 avec du xylène. A cette solution on ajoute d'environ 3 à environ 15% poids et de préférence d'environ 3 à environ 12% poids d'un mélange d'émulsifiant. On prendra de préférence une combinaison de trois émulsifiants qui, lorsqu'ils sont pris selon certaines proportions, donnent à l'émulsion un indice HLB global compris entre environ 12 et environ 27. On préfère que l'un des émulsifiants ait un haut indice HLB compris entre environ 12 et environ 27. Le deuxième émulsifiant a un bas indice HLB compris entre environ 6 et environ 12 et le troisième émulsifiant a un indice HLB intermédiaire compris entre environ 9 et environ 18. Il est particulièrement pratique d'utiliser des proportions égales de chaque émulsifiant, bien que l'on puisse utiliser n'importe quelles proportions pour obtenir l'indice HLB désiré.

On préfére entre tout d'avoir comme premier émulsifiant un éther de triméthylnonyl-polyéthylèneglycol tel celui qui est disponible chez Union Carbide Corporation sous le nom de «TERGITOL TMN-6» et qui a un indice HLB de 11,7. Cet éther est utilisé selon une quantité comprise entre environ le 1 et environ les 5 pourcents du poids de l'émulsion. Cet éther est combiné avec un autre émulsifiant qui est du nonylphénoxy-polyéthylènoxy-éthanol disponible chez GAF Corporation Chemical Products sous le nom commercial de «IGEPAL CO-630» et qui a un indice HLB de 13. Ce produit est utilisé selon une quantité comprise entre environ le 1 et les 5% du poids de l'émulsion aqueuse. On mélange ces deux émulsifiants ensemble jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide. Puis on ajoute un autre émulsifiant qui est un produit de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol et qui est disponible chez BASF Wyandotte Industrial Chemical Corporation sous le nom commercial de «Pluronic P-65» et qui possède un indice HLB de 17. On utilise ce produit selon une quantité comprise entre environ le 1 et environ les 5 pourcents du poids de l'émulsion aqueuse. On préfère ajouter les émulsifiants selon l'ordre suivant. On combine le mélange des émulsifiants éthers et de l'émulsifiant dérivé de l'éthanol avec le mélange de l'antioxydant et du solvant organique. L'émulsifiant à base de copolymère bloc d'oxyde de polyalkylène est séparé en deux parties de préférence environ 50/50 et la première portion est ajoutée au mélange des émulsifiants, de l'antioxydant et du solvant et la seconde partie est diluée dans de l'eau selon un rapport de 50/50 environ et on verse finalement cette solution dans le mélange des émulsifiants, de l'antioxydant et du solvant. On brasse ensuite le mélange résultant en ajoutant de l'eau chaude à environ 25–30°C selon une quantité comprise entre environ les 15 et environ les 30 pourcents du poids de l'émulsion aqueuse. Puis on a joute une quantité d'eau froide qui permet d'obtenir une concentration d'antioxydant actif qui est située entre environ les 5 et environ les 25% du poids de l'émulsion aqueuse.

Dans une autre forme d'exécution, l'antioxydant tétrakis-(méthylène-3-3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate méthane disponible chez Ciba-Geigy Corporation sous le nom commercial de «IRGANOX 1010» est dissout dans de la méthyléthyl-cétone selon une quantité comprise entre environ les 5 et environ les 20 pourcents du poids de l'émulsion. La quantité de méthyl-éthyl-cétone utilisée est dans un rapport d'environ 1 à 1 avec la quantité

d'antioxydant. Le mélange des émulsifiants est combiné avec ce mélange selon n'importe laquelle des méthodes mentionnées ci-dessus. Le mélange d'émulsifiants inclut du polyoxyéthylène (4) sorbitan monolaurate (Tween 21 disponible chez ICI Americas, Inc.) dont la quantité est comprise entre environ 1 et environ 5% poids. Un autre émulsifiant utilisé est un condensat de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles formées par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol qui est disponible chez BASF Wyandotte sous le nom commercial de «Pluronic F–85» et qui a un indice HLB de 24. Ce produit est utilisé selon une quantité comprise entre environ 1 et environ 5% poids. Un autre émulsifiant qui est utilisé est une huile végétale polyéthoxylée disponible chez GAF Corporation sous le nom d'«Emulphor EL 719» qui a un indice HLB de 13,6 et qui est utilisée selon une quantité comprise entre environ 1 et environ 5% poids. En plus de l'antioxydant, de la méthyl-éthyl-cétone et des émulsifiants, on ajoute à l'émulsion une quantité qui varie entre environ 1 et environ 5% poids d'un lubrifiant à base de polyol de polyalkylène disponible chez BASF Wyandotte Corporation sous le nom commercial de «Pluracol V-10». Ce lubrifiant est inclu pour améliorer la stabilité de l'émulsion. Ce lubrifiant peut aussi être ajouté à la composition d'ensimage plutôt qu'à l'émulsion. Ce polyalkylèneglycol «Pluracol V-10» est un liquide visqueux à haut poids moléculaire dont le poids spécifique à 25/25°C mesuré par le test BWC est de 1,089 et le point éclair déterminé par la méthode ASTM D-92-52 est de 266°C (510°F).

A ce mélange d'antioxydant, de méthyl-éthyl-cétone, d'émulsifiants à base de monolaurate, de condensat d'oxyde de glycol et d'huile végétale et de lubrifiant à base de polyol, on ajoute la quantité d'eau requise pour former l'émulsion de type huile dans l'eau comme dans le cas précédent.

Une autre forme d'exécution utilise un antioxydant à base de diphénylamine substituée, la 4,4′-[2-(2-phényl)propyl] diphénylamine, disponible chez Uniroyal Chemical Corporation sous le nom de «NAUGARD 445», selon une quantité comprise entre environ 5 et environ 25% poids, sous la forme d'une solution à 50% dans l'acétone. A ce mélange d'antioxydant et de solvant on ajoute les émulsifiants selon l'une des méthodes discutées dans la formulation préférée de l'émulsion d'antioxydant. Les émulsifiants contiennent un produit de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophobes formées par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol qui est disponible chez BASF Wyandotte Corporation sous le nom commercial de «Pluronic F-87» et qui a un indice HLB de 24. Ce produit est utilisé selon une quantité comprise entre environ 0,5 et environ 5 pourcents poids en compagnie d'un autre condensat d'oxyde d'éthylène-oxyde de propylèneglycol qui est disponible sous le nom commercial de «Pluronic P-65» avec un indice HLB de 17 et qui est sous la forme d'une pâte. Un autre émulsifiant utilisé est l'huile végétale polyéthoxylée qui est disponible chez GAF sous le nom d'«EMULPHOR EL-719» avec un indice HLB de 13,6. A ce mélange on ajoute la quantité d'eau requise pour former l'émulsion selon l'une des méthodes discutées ci-dessus dans la forme préférée d'exécution.

Une autre forme d'exécution utilise un antioxydant qui est un condensat selon un rapport 3:1 de 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique, qui est disponible chez ICI, US, Inc. sous le nom commercial de «TOPANOL CA» et on en utilise une quantité qui est comprise entre environ 5 et environ 25% poids. Cet antioxydant, qui est une fine poudre cristalline blanche ayant un point de fusion entre 182,5 et 188°C, est dissoute dans de la cyclopentanone selon un rapport 1 à 1. A ce mélange on ajoute le mélange des émulsifiants selon une des méthodes décrites dans la préparation de la forme préférée d'exécution et ce mélange d'émulsifiants contient un émulsifiant à base d'octylphénoxypolyéthoxy-éthanol de chez Rohm & Haas Company, vendu sous le nom de «Triton X-100» qui est utilisé selon une quantité comprise entre environ 1 et environ 5% du poids de l'émulsion. Un autre émulsifiant à base d'octylphénoxypolyéthoxy-éthanol qui est utilisé, est celui qui est disponible chez Rohm & Haas Company sous le nom de «TRITON X-45» et on l'emploit selon la même quantité que le Triton X-100. Le Triton X-100 a un indice HLB de 13,5 et le X-45 a un indice HLB de 10,4. En plus de l'antioxydant, du solvant, du mélange des émulsifiants on peut ajouter à l'émulsion une certaine quantité de résine époxyde comme la résine Epon 828 de chez Shell Chemical Company, ceci selon une quantité qui peut atteindre environ les 40% du poids de l'émulsion. Ce mélange est ensuite émulsifié par la méthode indirecte en ajoutant de l'eau pour transformer l'huile en une émulsion de type huile dans l'eau. La quantité d'eau et la manière de l'ajouter sont comparables à ce qui a été décrit dans la forme d'exécution préférée. Cette émulsion de l'antioxydant contenant le solvant, les émulsifiants et la résine époxyde permet l'émulsification simultanée de l'antioxydant et de la résine époxyde. Toutes les émulsions précédentes, de type huile dans l'eau, et spécialement l'émulsion contenant l'antioxydant 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle peuvent être inclues dans des compositions d'ensimage pour fibres de verre. Ces formulations s'obtiennent en les ajoutant à des compositions aqueuses contenant un agent de couplage qui est composé de préférence de plusieurs agents de couplage comme par exemple un organo-diamino-silane et un organosilane contenant un groupe époxy, chacun étant présent selon une quantité qui forme entre environ le 0,5 et environ les 10% du poids de la composition aqueuse d'ensimage.

A ce mélange on ajoute aussi des agents formant un film comme des résines époxydes, selon une quantité comprise entre environ le 0,5 et les 12% du poids de la composition aqueuse d'ensimage. Dans une autre forme d'exécution, on peut inclure des autres ingrédients d'ensimage comme des lubrifiants, tel que le Pluracol V-10, des agents mouillants, et d'autres surfactants et agents cationiques. La quantité d'eau présente dans la composition d'ensimage est habituellement comprise entre environ les 70 et environ les 99% du poids de la composition d'ensimage.

La composition aqueuse d'ensimage est appliquée aux fibres de verre individuelles pendant leur formation d'après la méthode décrite dans le Brevet U.S. No 4'027'071, cité comme référence, puis on sèche les fibres de verre pour éliminer l'humidité et le solvant organique. L'émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant utilisée dans les compositions d'ensimage mentionnées ci-dessus qui contiennent des silanes et un agent formant un film, réduit la dégradation chimique des polymères renforcés par ces fibres de verre, spécialement lorsqu'ils sont soumis à un vieillissement à haute température.

Ceci est particulièrement bénéfique lorsque ces fibres de verre ensimées sont utilisées pour renforcer des polyesters comme le téréphtalate de polybutylène.

Les compositions de cette invention seront décrites avec plus de détails dans les exemples suivants:

Exemple I

On prépare une émulsion d'après la méthode suivante. On dissout d'abord 180 g (8,7% poids de l'émulsion) d'un produit de condensation 3:1 de 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique, produit qui est disponible chez ICI U.S. Inc. sous le nom de Topanol CA dans une solution de résine époxyde chauffée à 49°C (120°F). Cette solution contient 540 grammes (26,2% poids) de résine époxyde «Araldite 540

X90» de chez Ciba Products Corporation, 100 g (4,9% poids) de méthyl-éthyl-cétone et 140 g (6,8% poids) de trichloroéthylène.

Deuxièmement on verse dans l'émulsion de l'antioxydant deux émulsifiants de type produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation d'oxyde de propylène avec du propylèneglycol. Un des émulsifiants est du Pluronic L-35 ayant un indice HLB de 18,5, on en prend 66 g (3,2% poids) et l'autre émulsifiant est du Pluronic F-127 ayant un indice HLB de 22 et on en prend 33 g (1,6% poids). Ces deux émulsifiants sont vendus par BASF Wyandotte Industrial Chemical Group. Le mélange des deux émulsifiants a un indice HLB apparent de 19,6. On les mélange à la solution d'antioxydant jusqu'à ce que l'émulsifiant F-127 soit complètement dissout.

On refroidit le mélange avant de l'homogénéiser dans un appareil d'Eppenbach en ajoutant lentement 1000 g d'eau à température ambiante. Cette émulsion peut être utilisée dans une composition d'ensimage pour fibres de verre.

Exemple 2

En utilisant la même méthode de préparation on réalise une autre émulsion dont la formulation est la suivante:

	% poids	grammes
A. Résine époxyde (Araldite 540 X90)	25,4	540
Antioxydant (Naugard 445)	8,5	180
Trichloréthylène	6,6	140
Méthylisobutylcétone	4,7	100
On mélange avec A les émulsifiants Pluronic de type condensat		
L-35	5,2	110
F-127	2,4	52
Eau	47,1	1000

Exemple 3

En utilisant la même méthode de préparation que dans l'Exemple 1, on réalise une autre émulsion dont la formulation est la suivante:

	% poids	grammes
A. Résine époxyde (Araldite 540 X90)	29,6	685
Antioxydant (Naugard 445)	7,8	180
Méthyl-éthyl-cétone	4,3	100
Acétate de butylcellosolve	4,3	100
1,1,1-trichloréthane	6,0	140
B. Emulsifiant non-ionique (Pluronic L-35)	3,0	70
Emulsifiant non-ionique (Pluronic F-108)	1,6	36
Eau	43,3	1000

Ce mélange de trois solvants et de deux émulsifiants donne une émulsion ayant une bonne stabilité.

Exemple 4

En utilisant la même méthode que celle de l'Exemple 1 on prépare une émulsion de formulation suivante:

	%poids	grammes
A. Résine époxyde (Araldite 540 X90)	25,4	540
Antioxydant (Naugard 445)	8,5	180
Acétate de méthylcarbitol	9,4	200
Méthyl-éthyl-cétone	4,7	100
Emulsifiant non-ionique Pluronic L-35	3,3	70
Emulsifiant non-ionique Pluronic F-127	1,6	35
Eau froide	47,1	1000

Exemple (suite)

L'inversion se produit lors de l'addition de 700 grammes d'eau et le reste est ajouté pour produire une émulsion stable.

Exemple 5

On dissout une quantité de 720 g, représentant les 25,8% du poids de l'émulsion aqueuse, de l'antioxydant tétrakis [méthylène-3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate]méthane, l'Irganox 1010, dans 720 grammes (25,8% poids) de cyclohéxane. Cette dissolution se fait à une température comprise entre 26 et 33°C (80–90°F). A cette solution on ajoute 45 g (1,6% poids) de l'émulsifiant non-ionique Tergitol TMN-6, 45 g d'émulsifiant non-ionique Igepal CO-630 (1,6% poids) et 65 g (2,3% poids) de l'émulsifiant non-ionique Triton N-401. Ce mélange de trois émulsifiants a un indice HLB global de 19,7. Pour transformer ce mélange en une émulsion de type huile dans l'eau on ajoute 1200 g (42,9% poids) d'eau en brassant avec de grandes forces de cisaillement. On obtient une émulsion stable contenant des particules de tailles fines à moyennes avec pratiquement pas de grosses particules.

Exemple 6

L'émulsion de l'Exemple 5 est utilisée dans la préparation d'une composition d'ensimage pour les fibres de verre. Cette composition d'ensimage contient:

	%poids	grammes
Résine époxyde (Genepoxy 370 H55 55% solides)	8,3	2730
Emulsion (30,6% solides)	6,7	2210
Agent formant un film (résine de polyuréthane Wyandotte X-1042 50% sol. disponible chez BASF Wyandotte)	24,2	7980
Diamino-organosilane	9,1	3000
Eau	18,2	6000
Silane contenant un groupe époxyde	0,5	150
Eau	32,8	10800
Acide acétique	0,18	60
	0,01	5

La composition d'ensimage est préparée en hydrolysant les silanes dans les quantités d'eau indiquées puis en les combinant. L'émulsion de l'antioxydant est combinée avec le mélange des silanes et à cela on ajoute la résine de polyuréthane. La résine époxyde provenant de chez General Mills Company est ajoutée au mélange. Cette composition d'ensimage sera appelée ultérieurement Composition d'ensimage 1. Cette composition est utilisée pour traiter des fibres de verre K-37 1/0 dans un procédé de fragmentation humide qui produit des fragments de fibres de verre de 3 mm de long (1/8″).

Exemple 7

On dissout dans de l'acétone 313 g (7,9% poids de l'émulsion) d'antioxydant Naugard 445. On utilise pour cela 500 g (12,7% poids) d'acétone, ce qui donne un rapport d'antioxydant sur le solvant de 0,6 à 1. On ajoute ce mélange à 1250 g (31,6% poids) de résine époxyde chaude (Epon 828). A ce

mélange on ajoute 48 g (1,2% poids) d'émulsifiant non-ionique Pluronic F-87 et 82 g (2,1% poids) d'émulsifiant non-ionique Pluronic P-65 et 32 g (0,8% poids) d'émulsifiant non-ionique Emulphor EL-719. Ce dernier est une huile végétale polyoxyéthylée de chez GAF Corporation. Ceci donne un indice HLB global au mélange de 18,4. Ce mélange est chauffé pour éliminer l'acétone bien que celleci puisse être éliminée avant l'addition des émulsifiants. Une fois que les 90 à 95% de l'acétone ont été éliminés on réalise l'émulsification dans un apareil d'Eppenbach. L'eau est ajoutée graduellement. L'émulsion est ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante.

Exemples 8, 9 et 10

On utilise l'émulsion de l'Exemple 7 pour préparer trois compositions d'ensimage pour fibres de verre. Ces compositions sont décrites dans le Tableau I suivant:

Tableau I

Formulations	Composition 1		Composition 2		Composition 3	
	grammes	%poids	grammes	%poids	grammes	%poids
Emulsion concentrée résine époxyde 50%/Antioxydant Naugard 445	305	8,1	310	8,5	305	8,3
Agent formant un film: résine urée-mélamine (Resimene, Monsanto Chem. Co)	36	1,0	–	–	–	–
Latex d'uréthane Witcoband W-210 (Witco Chemical Corp.)	200	5,3	–	–	–	–
Latex d'uréthane Nopcothane UOI (Diamond Shamrock Chem. Co)	–	–	100	2,7	–	–
Latex d'urétahne Wyandotte X-1042H (BASF Wyandotte Corp.)	–	–	–	–	100	2,7
Eau	957	25,5	1000	27,3	1000	27,3
Eau	2176	58	2176	59,4	2176	59,5
Aminosilane (A-1100 Union Carbide Corp.)	60	1,6	60	1,6	60	1,6
Urée	18	0,5	18	0,5	18	0,5
Contenu total en solides		7,1		7,0		6,84

Aucun problème n'est apparu avec l'utilisation de l'émulsion dans les compositions d'ensimage 2, 3 ou 4. Ces compositions d'ensimage ont été utilisées pour traiter des fibres de verre obtenues à partir de verre fondu dans un four en marbre et qui sont coupées selon un procédé humide.

Exemple 11

Une émulsion de type huile dans l'eau d'antioxydant Irganox 1010 a été préparés en dissolvant 160 g (7,4% poids) d'antioxydant dans 160 g (7,4% poids) de méthyl-éthyl-cétone à une température s'élevant jusqu'à 54°C (130°F). A ce mélange on ajoute 50 g de POE (4) sorbitan monolaurate (Tween 21 de chez ICI America Inc.), 50 g d'Emulphor EL-719, 50 g de Pluronic P-65 et 50 g de Pluronic F-87. Ce mélange d'émulsifiants a un indice HLB global de 17.

On ajoute aussi 640 g (29,3% poids) de résine époxyde Epon 828. Le mélange total est émulsifié au moyen d'un appareil d'Eppenbach après addition de 1000 g d'eau (46,5% poids). La stabilité de l'émulsion est bonne après des durées d'entreposage de 4 heures et de 5 jours respectivement. Après 5 jours d'entreposage on constate la formation d'un film à la surface qui provient certainement de l'évaporation du solvant car le récipient est ouvert.

Exemple 12

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau de l'antioxydant Irganox 1076 en dissolvant 160 g (7,4% poids) de 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle dans 160 g (7,4% p.) de toluène à une température comprise entre 26–30°C (80–90°F). A cette solution on ajoute 50 g de POE (4) sorbitane monolaurate (Tween 21), 50 g d'Emulphor EL-719, 50 g de Pluronic P-65 et 50 g de Pluronic F-87. Ce mélange d'émulsifiants a un indice HLB global de 17. On ajoute en brassant une résine époxyde Epon 828 et on émulsifie le mélange résultant à 43°C (110°F) par l'addition de 1000 g d'eau. L'entreposage et la capacité de dilution de l'émulsion étaient bons.

Exemple 13

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau de tétrakis(méthylène-3-3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxy-phényl)propionate-méthane selon la méthode suivante. On dissout une quantité de 480 g de l'antioxydant dans 480 g de méthyl-éthyl-cétone à 49°C (120°F). On ajoute à cette solution 150 g de POE (4) sorbitane monolaurate (Tween 21), 150 g d'Emulphor EL-719, 150 g de Pluronic P-65 et 50 g de Pluracol V-10, un lubrifiant. Ce mélange d'émulsifiants a un indice HLB global de 17 et le lubrifiant est inclu pour améliorer la stabilité de l'émulsion. Après cela on ajoute 1960 g de résine époxyde Epon 828 en brassant. On émulsifie le mélange résultant à 41°C (105°F) par l'addition de 6000 g d'eau. La stabilité et la capacité de dispersion de l'émulsion étaient bonnes. La stabilité était bonne après deux jours d'entreposage.

Exemple 14

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau d'octadécyl-3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate de la même manière que dans l'Exemple 13.

L'émulsion a un plus grand contenu en matières solides, 34%. La seule modification apportée à la méthode de préparation précédente est la dissolution de l'antioxydant dans du toluène à température ambiante. La formulation est la suivante:

	grammes	% poids
3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxy-phényl)-propionate d'octadécyle	480	14,4
Toluène	480	14,4
POE (4) sorbitan-monolaurate	105	3,1
Huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL-719)	105	3,1
Condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène avec le propylèneglycol		
Pluronic P-65	100	2,9
Pluronic F-87	100	2,9
Polyol de polyalkylène (Pluracol V-10)	50	11,5
Eau	1920	57,5

Le mélange des émulsifiants a un indice HLB global de 16,8. L'émulsion a une bonne stabilité et elle se laisse bien diluer. Après un entreposage de 4 heures et de deux jours respectivement l'émulsion était bonne.

Exemple 15

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau d'un antioxydant à base d'un produit de condensation de rapport 3:1 du 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique. On dissout 160 g (6,9% poids) de cet antioxydant dans 160 g (6,8% poids) de cyclopentanone. A cette solution on ajoute 100 g de POE (4) sorbitane monolaurate (Tween 21) et 100 g d'huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL-719). Le mélange des émulsifiants présente un indice HLB de 13,4. A ce mélange on ajoute 655 g (27,9% poids) de résine époxyde Epon 828. Le mélange obtenu est émulsifié par l'addition de 1175 g (50% poids) d'eau. L'émulsion se laisse bien disperser et elle est stable après un entreposage de 4 heures et de un jour respectivement.

Exemple 16

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau de 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle. On dissout 288 g (17,7% poids) de cet antioxydant dans 288 g (17,7% poids) de xylène à environ 43°C (110°F). A cette solution on ajoute un mélange d'émulsifiants composé de 18g (1,1% poids) d'éthers de triméthyl-nonyl-polyéthylèneglycol (émulsifiants Tergitol TMN-6 de chez Union Carbide Corp.) et 18 g (1,1% poids) de nonyl-phénoxypolyéthylèneoxyéthanol (Igepal CO-630 de chez GAF Corp.). En outre, on dissout 18 g d'un condensat de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol (Pluronic P-65 disponible chez BASF Wyandotte) dans 200 g d'eau chaude à 27°C (80°F) et on verse cette solution dans le mélange contenant l'antioxydant. Le mélange des émulsifiants a un indice HLB global de 13,7. Le mélange obtenu est émulsifié par l'addition de 800 g d'eau (49,1% poids). L'émulsion est stable pendant l'entreposage et elle se laisse bien disperser.

Exemple 17

On émulsifie l'antioxydant tétrakis(méthylène-3-3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate méthane de la manière suivante. On en dissout 720 g (22,7% poids) dans un mélange de solvants composé de 720 g (22,7% poids) de Hi-Sol-10, solvant tiré du pétrole et vendu par Ashland Chemical Co, et de 80 g (2,5% poids) de méthyl-éthyl-cétone. La température du Hi-Sol-10 est de 66°C (150°F) pour permettre la dissolution puis on l'abaisse à 33°C (90°F) avant l'addition de la méthyl-éthyl-cétone. A ce mélange on ajoute 45 g (1,4% poids) d'éthers de triméthyl-nonyl-polyéthylèneglycol (Tergitol TMN-6), 45 g (1,4% poids) de nonylphénoxy-polyéthylènoxy-éthanol (Igepal CO-630) et 65 g (2,0% poids) de nonylphénoxy-polyéthoxy-éthanol (Triton N-401 702) de chez Rohm et Haas Co. Ce mélange d'émulsifiants a un indice HLB global de 15,3. Ce mélange résultant est émulsifié par l'addition de 1500 g d'eau (47,2% poids).

Exemple 18

On émulsifie l'antioxydant qui est un condensat de rapport 3:1 du 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique en combinant 315 g (16,8% poids) de cet antioxydant avec 500 g (26,6% poids) de cyclohexanone à environ 40°C (104°F). A cette solution on ajoute un mélange d'émulsifiants composé de 32 g (1,7% poids) d'huile végétale polyéthoxylée (Emulphor EL 719), de 82 g (4,4% poids) d'un condensat de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène-glycol (Pluronic P-65) et de 48 g (2,6% poids) d'un autre condensat similaire (Pluronic F-87). Ce mélange d'émulsifiants a un indice HLB global de 18,4. Le mélange est refroidi jusqu'à 27°C (80°F) et émulsifié en ajoutant 900 g (47,9% poids) d'eau.

Exemple 19

Une autre formulation de l'antioxydant à base de condensat 3:1 du 3-méthyl-6-tert-butylphénol avec l'aldéhyde crotonique est préparée de manière similaire à celle de l'Exemple 18, elle est composés de:

	grammes	% poids
Antioxydant	315	20
Cyclohexanone	350	22,2
Huile végétale polyéthoxylée	22	1,4
Condensat de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol (Pluronic P-65)	54	3,4
Autre condensat de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol (Pluronic F-77)	16	1
Emulsion de Pluronic F-77 dans l'eau	15 dans 500	1 dans 31,8
Eau pour compléter l'émulsion	300	19,1

L'émulsifiant qui est un produit de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène-glycol et qui est disponible sous le nom de Pluronic F-77, est ajouté au mélange contenant l'antioxydant selon une première portion représentant de préférence la moitié de la quantité prévue qui est versée directement dans le mélange de l'antioxydant, du solvant et des autres émulsifiants puis la deuxième portion est d'abord diluée avec de l'eau avant d'être ajoutée au mélange des autres composants. L'émulsion est peu visqueuse et elle présente une coloration bleuâtre.

Exemple 20

On prépare une émulsion de 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle en dissolvant 160 g ou 20,8% poids de cet antioxydant dans 160 g ou 20,8% poids d'un solvant tiré du pétrol (Hi-Sol-10), en chauffant pour faciliter la dissolution. A cette solution on ajoute un mélange d'émulsifiants contenant 25 g ou 3,2% poids de POE (4) sorbitan-monolaurate (Tween 21), 12,5 g ou 1,6% poids de condensat d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec du propylèneglycol (Pluronic P-65) et 12,5 g ou 1,6% poids d'un autre condensat d'oxyde d'éthylène avec des bases hydrophiles obtenues par la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylèneglycol (Pluronic F-87), dilué avec 100 g ou 13% poids d'eau. Ce mélange est émulsifié par l'addition de 300 g ou 39% poids d'eau. Cette émulsion a une basse viscosité et elle présente une coloration bleuâtre.

Exemple 21

On prépare une composition d'ensimage pour les fibres de verre à partir de l'émulsion de l'Exemple 13 en prenant 4'080 g d'un concentré à 32% de l'émulsion et en le combinant avec 1'060 g d'un latex de polyuréthane formant un film qui est vendu par BASF Wyandotte Corp. sous le nom de WYANDOTTE X-1024H et avec 4'000 g d'eau à 43°C (110°F). A ce premier mélange on ajoute 5'000 g d'eau et 189 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

La quantité d'émulsion de l'antioxydant dans la composition d'ensimage représente environ 9,1% poids par rapport à la concentration de 32% de l'émulsion d'antioxydant. La quantité de l'agent formant un film est de 3,7% poids par rapport au concentré à 50% de polyuréthane formant un film et la quantité de silane dans la composition d'ensimage est de 1,3% poids. La composition a un contenu total en solides de 32,3%.

Cette composition d'ensimage a été utilisée pour traiter des fibres de verre qui étaient formées à partir de filets de verre fondu sortant de petits orifices dans une filière, cela d'après une méthode habituelle. Un exemple d'une telle méthode peut être trouvé dans le Brevet U.S. No 4 027 071 qui est cité ici comme référence. Les fibres de verre ensimées ont été séchées et coupées en des fragments de 3 mm (1/8″) et de 4,8 mm (3/16″) de long.

Exemple 22

On utilise l'émulsion de l'Exemple 14 pour préparer une composition d'ensimage pour fibres de verre. La composition d'ensimage est formulée comme suit:

	grammes	% poids
A) Emulsion d'antioxydant, concentré a 34,3%	3 794	25,6
Latex de polyuréthane formant un film (Wyandotte X-1042H à 50% solides)	1 059	7,1
Eau chaude à environ 43°C (110°F)	4 800	32,3
B) Eau	5 000	33,7
Gamma-aminopropyl-triéthoxysilane	189	1,3
Acide acétique pour ajuster le pH entre environ 6,5 et environ 7,0		

La composition d'ensimage a un contenu en solides de 13%. Cette composition d'ensimage, que l'on appellera ultérieurement Composition No 5, est utilisée pour traiter des fibres de verre qui sont formées par refroidissement de filets de verre fondu sortant d'une filière. Une méthode habituelle de fabrication des fibres de verre se trouve dans le Brevet U.S. No 4 027 071. Les fils de fibres de verre rassemblés sont coupés en des fragments de 3 mm (1/8″) et de 4,8 mm (3/16″) de long. On mesure la perte à la calcination, ce qui donne une valeur LOI de 1,29%.

Exemple 23

On prépare une émulsion de type huile dans l'eau de la même manière que celle de l'Exemple 5, elle a la formule suivante:

	grammes	% poids
Antioxydant: 3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle.	720	25,8
Acétate d'amyle	720	25,8
Ether de triméthyl-nonyl-polyéthylèneglycol (Tergitol TMN6)	45	1,6
Nonylphénoxy-polyéthoxy-éthanol (Triton N-401)	65	2,3
Nonylphénoxy-poly(éthylènoxy)-éthanol (Igepal CO-630)	45	1,6
Eau froids	1200	42,9

Cette émulsion a été transformée en une composition d'ensimage de façon similaire à celle de l'Exemple 6. La composition d'ensimage obtenue a la formulation suivante:

	grammes	% poids
Résine époxyde (Genepoxy 370 H-55 disponible chez General Mills Co 55% solides)	2 730	9,0
Emulsion d'antioxydant 27,6% solides	2 210	7,3
Résine polyuréthane (Wyandotte X-1042)	7 980	26,4
Eau gamma-aminopropyltriéthoxysilane	6 000	18,2
Eau	10 800	35,8
Acide acétique	5	0,02
Silane contenant un groupe époxy	150	0,5

Cette composition d'ensimage a été utilisée pour traiter des fibres de verre selon la méthode de l'Exemple 21. Les fibres de verre ont été séchées et coupées en des fragments de 3 mm (1/8″) et de 4,8 mm (3/16″) de long.

Les fibres de verre ensimées sèches, qui ont été traitées avec les compositions No 1, 2, 3, 4 et 5, ont été utilisées pour renforcer du téréphtalate de polybutylène. Le polymère renforcé a été préparé en employant 30 parties des différentes fibres de verre ensimées qui sont sous la forme de fragments, et 70 parties de polymère. Ce mélange a été moulé par injection au moyen d'une machine de type Newbury avec des portions de 28 g (1 oz.).

Le matériau polymère renforcé a été testé dans des conditions de vieillissement thermique accéléré. Ce test consiste à placer des éprouvettes de chaque spécimen dans un four à circulation d'air à haute vitesse chauffé à 185 ± 1°C pour les tests du Tableau II. Des échantillons sont prélevés après divers intervalles de temps et on mesure leur résistance à la traction exprimée en kg/cm² dans un appareil Instron.

Les polymères renforcés avec les fibres de verre sèches ensimées avec les compositions 1, 2, 3, 4 et 5 ont été testés de cette manière. Ces matériaux polymères renforcés ont été comparés à des matériaux renforcés contenant des fibres de verre du commerce. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.

Tableau II

Tests de vieillissement thermique Echantillons enduits des produits d'ensimage spécifiés.

Temps écoulé lors de la mesure	commercial 1 résistance à la rupture (kg/cm²)	commercial 2 résistance à la rupture (kg/cm²)	Composition 1 résistance rupture (kg/cm²)	Composition 2 résistance rupture (kg/cm²)	Composition 3 résistance rupture (kg/cm²)	Composition 4 résistance rupture (kg/cm²)	Composition 5 résistance rupture (kg/cm²)
Original	1488	1345	1380	1503	1561	1593	1347
1 semaine	1648	1500	1457	1741	1660	1726	1540
2 semaines	1773	1515	1506	1800	1651	1813	1544
3 semaines	1684	1512	1455	1675	1720	1787	1480
4 semaines	1551	1370	1452	1597	1611	1748	1454
5 semaines	1386	1231	1429	1453	1590	1695	1294
6 semaines	1265	1229	1362	1431	1452	1572	1351
7 semaines	969	1135	1225	995	1019	1139	1237
8 semaines	1120	1010	1189	1100	1185	1306	1143
9 semaines	943	1033	1161	902	1070	1372	1099
10 semaines	906	-	-	878	1012	807	-

Le Tableau II montre que le téréphtalate de polybutylène qui est renforcé avec les fibres de verre traitées par une composition d'ensimage contenant l'émulsion d'antioxydant de cette invention, dépasse en performances les matériaux du commerce. Ces performances incluent une meilleure résistance à la traction juste après la production ou dans les premières semaines qui suivent et une résistance équivalente après plusieurs semaines et/ou une résistance originale équivalente qui devient supérieure après plusieurs semaines.

Exemple 24

Exemples de mélange à sec

En plus du test des propriétés mécaniques après vieillissement thermique accéléré du téréphtalate de polybutylène renforcé par des fibres de verre qui ont été traitées avec une composition d'ensimage contenant l'émulsion de l'antioxydant, on a conduit une étude sur le vieillissement accéléré du mélange à sec. Dans cette étude, on ajoute l'antioxydant au téréphtalate de polybutylène et on combine ce polymère avec 30 parties de fragments de fibres de verre vendus par PPG Industries Inc. La quantité d'antioxydant ajoutée au polymère représente un surplus par rapport à la quantité qui se trouve déjà dans le polymère du commerce. Le mélange fibres de verre-téréphtalate de polybutylène-antioxydant est moulé par injection dans le même appareil de Newbury que précédemment.

On soumet les éprouvettes obtenues par le moulage à un vieillissement accéléré qui est similaire à celui des autres exemples, ceci à une température de 200 ± 1°C pour les tests 1 et 2 et à une température de 190° ± 1°C pour les tests 3 à 6 du Tableau III. Ce Tableau III présente les résultats de la mesure des résistances à la traction exprimées en kilos par centimètre quarré pour chaque échantillon, ceci après diverses durées de vieillissement. Les échantillons 4, 5 et 6 ont été comparés aux échantillons 2 et 3 dans lesquels le téréphtalate de polybutylène a été renforcé par des fibres de verre du commerce vendues par PPG Industries Inc. L'échantillon No 1 a été préparé de la même manière que les autres, à l'exception du fait que l'on a pas inclu de fibres de verre dans le polymère.

Tableau III

Résistance à la rupture lors du vieillissement ther. Mesures en kg/cm² après la période écoulée.

Echantillon	Original	1ère semaine	2ème semaine	3ème semaine	4ème semaine	5ème semaine
1) téréphtalate de polybutylène moulé (PBT) pas de verre	554	97				
2) PBT + 30 parties de fibres de verre fragmentées de chez PPG Industries Inc.	1504	730				
3) Echantillon 2, 70 PBT et fibres de verre (30)	1430	1008	557			
4) Echantillon 2 + 0,25 parties de tétrakis[méthylène-3-(3′,5′-di-tert-butyl-4′-hydroxyphényl)propionate] de méthane (Irganox 1010)	1412	1347	893	606		
5) Echantillon No 2 + 0,75 parties d'Irganox 1098 par 99,25 parties de PBT et fibres de verre ensimées (Irganox 1098 est de la N,N′-hexaméthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide)	1438	1489	1143	927	724	703
6) Echantillon 2 + 0,75 parties de 4,4′-[2-(2-phényl)-propyl]bisphénylamine (Naugard 445) par 99,25 parties de PBT et de fibres de verre fragmentées ensimées.	1521	1515	1098	1046	938	860

Le Tableau III présente les meilleures propriétés de résistance à la traction que l'on obtient par l'addition d'une quantité supplémentaire d'un antioxydant qui a une basse volatilité, une bonne stabilité thermique et une bonne compatibilité avec le polymère, ces performances étant obtenues après une durée plus longue dans les conditions de vieillissement thermique.

Les lignes précédentes ont décrit des émulsions de type

huile dans l'eau d'antioxydants, des compositions d'ensimage pour traiter des matériaux fibreux de renforcement contenant ces émulsions d'antioxydants et un procédé pour réduire la dégradation chimique des polymères renforcés par ces matériaux fibreux. Les émulsions aqueuses contiennent l'antioxydant, des solvants organiques et un ou plusieurs émulsifiants dont l'indice HLB apparent est compris entre environ 12 et environ 27. Les solutions aqueuses de traitement pour traiter ces matériaux fibreux qui seront utilisés pour renforcer des polymères, et en particulier des fibres de verre, sont composées de l'émulsion de l'antioxydant, d'un agent formant un film et d'un agent de couplage, bien que l'on puisse encore inclure d'autres ingrédients pour compositions d'ensimage qui sont connus dans le métier. Le procédé pour réduire la dégradation chimique des polymères renforcés, dégradation qui est due à des interactions entre les produits chimiques ou leurs produits de réaction ou de décomposition thermique contenus dans le matériau de renfort et le polymère implique l'addition au polymère d'une quantité excédentaire d'antioxydant de 3 parts par 100 parts de résine ou l'addition d'une quantité d'antioxydant dans une émulsion de type huile dans l'eau, quantité qui est comprise entre environ les 5 et environ les 60 pourcents du poids de l'émulsion, à une solution aqueuse de traitement pour les matériaux fibreux.