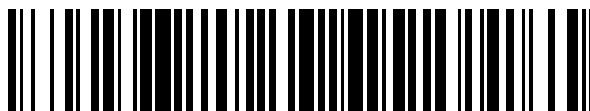


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 910**

51 Int. Cl.:

C03C 25/26 (2006.01)
C03C 25/40 (2006.01)
C08J 5/08 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
C03C 25/18 (2006.01)
C03C 25/32 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2009** **E 09003589 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017** **EP 2228351**

54 Título: **Superficies que contienen compuestos activadores de acoplamiento y materiales compuestos reforzados producidos a partir de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.09.2017

73 Titular/es:

JOHNS MANVILLE (100.0%)
717 Seventeenth Street
Denver, CO 80202, US

72 Inventor/es:

BURGHARDT, THOMAS;
GLEICH, KLAUS FRIERICH y
ASRAR, JAWED

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 631 910 T3

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

DESCRIPCIÓN

Superficies que contienen compuestos activadores de acoplamiento y materiales compuestos reforzados producidos a partir de los mismos

Antecedentes de la invención

5 Es bien conocido el empleo de materiales inorgánicos en artículos de material compuesto para fortalecer y reforzar los artículos. Además de aumentar la estabilidad dimensional, la adición del material inorgánico proporciona materiales compuestos poliméricos con propiedades físicas y mecánicas significativamente mejoradas. Como un ejemplo, las fibras de vidrio se pueden colocar en una matriz polimérica donde la alta resistencia a la tracción del
10 vidrio hace que el material compuesto se vuelva más rígido. Las fibras de vidrio incorporadas en la matriz polimérica pueden adoptar diversas formas: hebras continuas o cortadas, mechas, telas tejidas o no tejidas, mantas de hebras continuas o cortadas, etc.

Convencionalmente, las fibras de vidrio se forman atenuando las corrientes de un material de vidrio fundido desde un inserto roscado u orificio. Las fibras de vidrio pueden atenuarse tirando de una devanadora, que recoge los filamentos en un paquete o por otro equipo o método capaz de tirar de las fibras. Una composición de ensimaje, o
15 tratamiento químico, se aplica típicamente a las fibras después de que son extraídas del inserto. Después de tratar las fibras con el ensimaje, que está típicamente en forma acuosa, pueden secarse en un envase, cortarse o mantenerse en estado húmedo antes del procesamiento aguas abajo.

La fibra de vidrio se puede mezclar con una resina polimérica en una extrusora y suministrarse a una máquina de moldeo por compresión o inyección para ser conformada en materiales compuestos de plástico reforzado con fibra
20 de vidrio. Típicamente, los gránulos de polímero y la fibra de vidrio se alimentan juntos o por separado en una extrusora. Durante el procedimiento de extrusión en el que se usa máquinas de un solo husillo o de doble husillo, la resina se funde y las fibras se dispersan por la resina fundida para formar una mezcla de fibra / resina. A continuación, la mezcla de fibra / resina se puede desgasificar, enfriar y conformar en gránulos. Los gránulos de hebra de fibra seca / dispersión de resina se alimentan después a una máquina de moldeo y se conforman en
25 artículos de material compuesto moldeados que tienen una dispersión sustancialmente homogénea de hebras de fibra de vidrio por todo el artículo de material compuesto.

De manera alternativa, en el procedimiento que usa filamentos continuos, los filamentos de fibra de vidrio se mezclan con la resina fundida en una extrusora con la geometría del husillo diseñada para mezclar la matriz con fibras sin
30 causar daño significativo a las fibras. Los materiales extrudidos obtenidos se someten luego a moldeo por compresión para formar materiales termoplásticos reforzados con fibras largas con propiedades mecánicas significativamente mejoradas debido principalmente a las fibras que tienen una relación de aspecto más alta.

Existen varios tratamientos químicos para superficies inorgánicas tales como fibras de vidrio para ayudar en su procesabilidad y aplicaciones. Después de la formación de la fibra y antes de la agrupación, los filamentos o fibras se pueden tratar con una composición de revestimiento (denominada en lo sucesivo "composición de ensimaje") que se aplica a al menos una parte de la superficie de los filamentos individuales para protegerlos de la abrasión,
35 mejorar la unión química o física, y ayudar en el procesamiento. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "composición de ensimaje" se refiere a cualquier composición de revestimiento aplicada a los filamentos después de la formación. Las composiciones de ensimaje pueden proporcionar protección para las etapas de procesamiento subsiguientes, tales como aquellas en las que las fibras pasan por puntos de contacto como en el bobinado de las fibras y hebras sobre un envase de formación, secando las fibras con ensimaje para eliminar el agua y/u otro disolvente o fusión del formador de película sobre la superficie de la fibra, retorciendo desde un envase hasta una bobina, plegando para colocar el hilo en paquetes muy grandes usualmente utilizados como urdimbre en una tela, cortando en condición húmeda o seca, moviéndose en manojos o grupos más grandes de hebras, desenrollando y otros procedimientos posteriores. Además, las composiciones de ensimaje pueden jugar un doble
40 papel cuando se colocan sobre fibras que refuerzan matrices poliméricas en la producción de plásticos reforzados con fibra. En tales aplicaciones, la composición de ensimaje puede proporcionar protección así como compatibilidad y/o unión química entre la fibra y el polímero de matriz. Las composiciones de ensimaje convencionales contienen típicamente uno o más componentes poliméricos o resinosos formadores de película, agentes de acoplamiento de vidrio-resina y uno o más lubricantes disueltos o dispersos en un medio líquido. El componente formador de película de la composición de ensimaje se selecciona deseablemente para ser compatible con la resina de matriz o resinas
50 en las que las fibras de vidrio han de ser incrustadas.

Muchos tipos de polímeros pueden ser reforzados por materiales inorgánicos. De particular importancia son aquellos polímeros formados por reacciones de polimerización de apertura de anillo. Las poliamidas (PA), tales como poli (caprolactama), comúnmente conocidas como "Nailon-6" o "poliamida-6", son ejemplos de resinas formadas por
55 polimerización de apertura de anillo que frecuentemente están reforzadas por fibras de vidrio. Existe la necesidad de proporcionar compuestos de poliamida reforzados con vidrio con alta carga de vidrio; sin embargo, una de las barreras es la alta viscosidad polimérica de la poliamida en estado fundido. Esta alta viscosidad impide la dispersión de las fibras de vidrio por toda la resina fundida cuando se forma la mezcla de fibra/resina.

La polimerización de apertura de anillo aniónicamente catalizada de lactamas se ha convertido en un método comercialmente significativo para la preparación de resinas de PA ya que estas polimerizaciones pueden realizarse a temperaturas relativamente bajas y bajo presiones atmosféricas. La caprolactama es, con diferencia, la lactama más estudiada para tales reacciones y el Nailon-6 preparado por esta ruta se compara favorablemente en propiedades con el preparado por polimerización hidrolítica convencional. La cinética de reacción rápida, la ausencia de subproductos y la naturaleza cristalina del nailon así producido también hacen que la polimerización aniónica de lactamas sea una elección convincente para varias aplicaciones industriales, que incluyen extrusión reactiva, pultrusión termoplástica reactiva, moldeo por transferencia de reacción, D-LFT, moldeo por inyección y compresión, y moldeo por inyección de reacción. Los documentos de patente JP 08291186, US 2008/0241533 y EP 0982311 describen poliamida reforzada con fibra de vidrio.

En sus diversas realizaciones, la presente invención combina los procedimientos de formación y carga del componente inorgánico de una resina reforzada con la polimerización de apertura de anillo de un monómero adecuado. Por lo tanto, la invención supera cualquier problema de alta viscosidad asociado con la combinación de fibras con resinas, proporciona una adhesión interfacial mejorada entre la matriz de polímero y el material de refuerzo inorgánico y, de este modo, proporciona materiales compuestos mejorados.

Breve compendio de la invención

La invención proporciona un procedimiento para preparar un material de resina reforzado según se describe en la reivindicación 1, una mezcla de polimerización según se describe en la reivindicación 12 y la poliamida reforzada con vidrio obtenida.

Los sustratos de vidrio de la invención son particularmente útiles en la formación de poliamidas reforzadas con vidrio.

La superficie del sustrato de la invención contiene un revestimiento de una composición de ensimaje que comprende un compuesto activador de acoplamiento anterior. En una realización de la invención, el isocianato funcionalizado con silano se bloquea con caprolactama para producir 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida, que puede participar en la polimerización aniónica de apertura de anillo de monómero de caprolactama.

Los precursores bloqueados de compuestos activadores de acoplamiento pueden incluir isocianatos bloqueados con compuestos distintos del compuesto activador. Bajo las condiciones de procesamiento, dicho isocianato bloqueado se desbloquearía para proporcionar isocianato libre. El isocianato puede, en las condiciones de reacción, bloquearse con el monómero formando así el activador de polimerización. La funcionalidad de silano del compuesto de isocianato puede reaccionar con el sustrato, tal como vidrio, produciendo así una mejor adhesión interfacial.

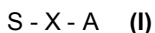
En otra realización, la invención proporciona un procedimiento para preparar un material de resina reforzado, p. ej., una resina poliamida reforzada con vidrio. Una composición de ensimaje que comprende un compuesto activador de acoplamiento anterior se puede aplicar a un sustrato de vidrio. En una realización, el sustrato de vidrio con ensimaje puede mezclarse con un monómero de lactama, p. ej., caprolactama y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización que puede luego ser expuesta a condiciones suficientes para provocar una polimerización *in situ* aniónica por apertura del anillo del monómero de lactama. En otra realización, el sustrato de vidrio con ensimaje puede mezclarse con un monómero de olefina cíclica, p. ej., norborneno y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización que puede luego ser expuesta a condiciones suficientes para provocar una polimerización *in situ* por metátesis de apertura de anillo del monómero de olefina cíclica. Los productos de material compuesto resultantes comprenden una matriz en la que el sustrato de vidrio se injerta sobre el polímero, mejorando sustancialmente el acoplamiento entre el vidrio y el polímero. Se espera que este acoplamiento mejorado proporcione materiales compuestos más resistentes.

En otras realizaciones, la invención proporciona procedimientos para conformar un material de resina reforzado en una masa sólida de una forma y tamaño prescritos mediante procedimientos de procesamiento convencionales, p. ej., extrusión reactiva, moldeo por transferencia de resina, pultrusión, moldeo por inyección de reacción, o cualquier otro procedimiento adecuado.

Estas y otras realizaciones de la presente invención se describen con mayor detalle en la descripción detallada de la invención que sigue.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a productos y procedimientos que emplean ciertos compuestos a los que se hace referencia en la presente memoria como compuestos "activadores de acoplamiento" porque sirven tanto a una función de acoplamiento como a una función de polimerización por apertura de anillo. En términos generales, los compuestos activadores de acoplamiento de la invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula I:



en la que S representa un resto de acoplamiento de silano capaz de unirse a la superficie de un sustrato inorgánico,

A representa un precursor de isocianato bloqueado de un resto activador de polimerización de apertura de anillo, y X representa un resto de enlace capaz de enlazar el resto S y el resto A. Como ejemplos de restos X adecuados, pueden mencionarse grupos alquilo, arilo y alquilarilo. El grupo de enlace X puede ser de cualquier longitud, incluyendo ninguno, en cuyo caso el resto activador A estaría unido directamente al silano S.

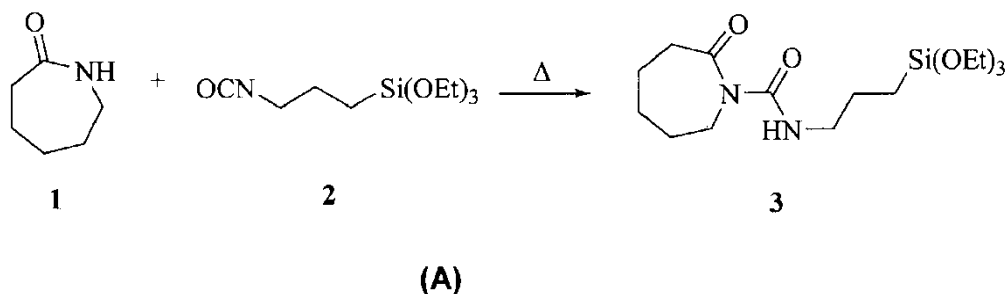
- 5 El resto de acoplamiento de silano S puede comprender cualquiera de los grupos funcionales conocidos que reaccionan con la superficie de un sustrato inorgánico, p. ej., un grupo organosilano. Los compuestos que contienen grupos organosilano son agentes de acoplamiento bien conocidos en sistemas materiales que consisten en una fase inorgánica (p. ej., vidrio) y orgánica (p. ej., polímero), y sirven para unir covalentemente los grupos orgánicos en el compuesto a grupos sobre la superficie inorgánica. A modo de ejemplo, S puede comprender un grupo organosilano de la siguiente fórmula II:



en la que X es como se ha definido en la Fórmula I anterior; y R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede representar alquilo, arilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, o una estructura cíclica en la que X está conectada con uno o más de R¹, R² y R³.

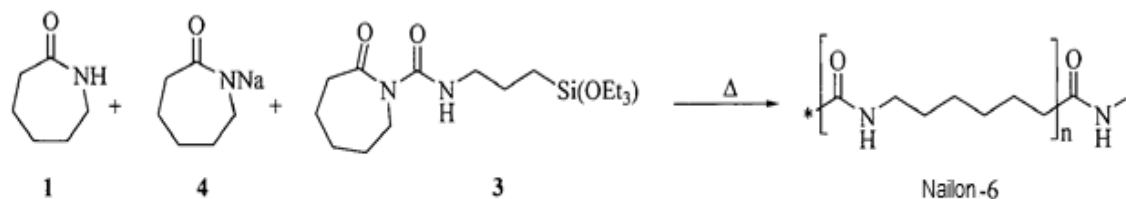
- 15 Una realización, los compuestos activadores de acoplamiento de la invención pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento expuesto en la patente de EE.UU. n° 4.697.009. Por ejemplo, los compuestos activadores de acoplamiento se pueden preparar incorporando en un disolvente orgánico aprótico polar, tal como *N,N*-dimetilformamida, cantidades equimolares de un isocianato alcalino (p. ej., isocianato de sodio o isocianato de potasio), un 3-halopropilsilano (p. ej., 3-cloropropiltrietoxisilano) y caprolactama, y haciendo reaccionar los ingredientes entre sí a temperatura elevada. Al final de la reacción y enfriando la mezcla a temperatura ambiente, el haluro alcalino precipitado puede separarse por filtración y el disolvente puede separarse del filtrado para obtener el compuesto de isocianato bloqueado deseado. Alternativamente, se pueden preparar compuestos activadores de acoplamiento de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente internacional n° WO 2006/012957.

- 25 En otra realización, el activador de acoplamiento, 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida se puede preparar de acuerdo con el siguiente esquema de reacción A:



- 30 1,1 eq. de caprolactama **1** se pueden mezclar con 1,0 eq. de 3-isocyanatopropiltrietoxisilano **2** y la mezcla se calentó a 80-100°C hasta completarse la reacción y formación de 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida **3**. El progreso de la reacción puede ser medido por FT-IR, donde debe observarse la desaparición del pico de isocianato a 2.300 cm⁻¹. La reacción puede realizarse en estado puro o en disolución, con 1,4-dioxano como disolvente. Se puede usar catalizador de organoestaño (p. ej., dilaurato de dibutilestaño) para mejorar significativamente la velocidad de reacción.

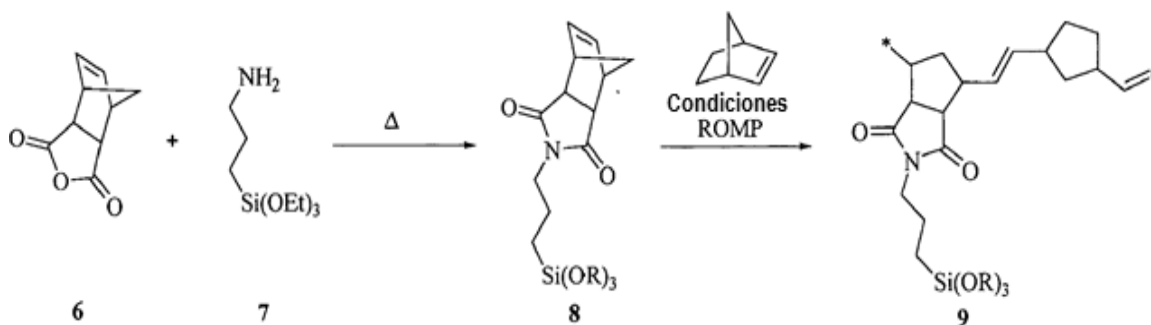
- 35 En una realización, se puede usar un compuesto activador de acoplamiento de la invención como único iniciador en una reacción de polimerización aniónica por apertura de anillo, o puede usarse en combinación con otros compuestos iniciadores conocidos. Por ejemplo, se puede usar el compuesto **3** anterior como iniciador en la extrusión reactiva de Nailon-6 de acuerdo con el siguiente esquema de reacción B:



(B)

En la reacción anterior, el 97,5% en peso de caprolactama **1** se puede mezclar con 1,5% en peso del catalizador de polimerización caprolactama sódica **4**, y 1,0% en peso de 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida **3**. La mezcla se puede introducir en una zona 2 de una extrusora Leistritz de doble husillo de 27 mm corrotante de 15 zonas, L/D = 60 con un perfil de temperatura de 80-205°C a una velocidad de husillo de 78 min⁻¹ a un esfuerzo de torsión de 4,8-9,6 MPa para llevar a cabo la polimerización de apertura del anillo y obtener Nailon-6. Alternativamente, se pueden conseguir los mismos resultados realizando la reacción en un vaso de precipitados en lugar de usar el procedimiento de extrusión reactiva.

En otra realización, un compuesto activador de acoplamiento de la invención puede participar en una reacción ROMP tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción **C**:

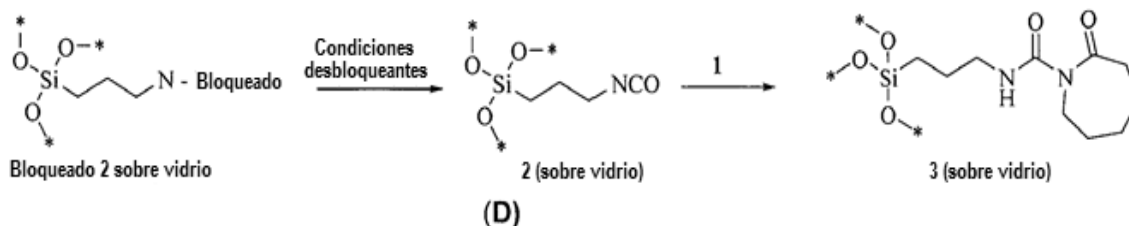


(C)

En este caso, el anhídrido maleico sustituido con norborneno **6** puede hacerse reaccionar con γ -aminopropiltriethoxisilano **7** para proporcionar un compuesto activador de acoplamiento imida sustituido **8**. El compuesto activador de acoplamiento **8** puede someterse luego a polimerización de metátesis por apertura de anillo (típicamente en condiciones catalíticas usando rodio, renio, o catalizadores de alquilideno de molibdeno tales como los desarrollados por Grubbs o Schrock). Se pueden usar monómeros tales como ciclopentadieno, ciclooctadieno, dicitlopentadieno, norborneno u otros monómeros adecuados para ROMP para producir polímeros tales como los ilustrados por el compuesto **9**.

En otra realización, la invención proporciona un sustrato inorgánico que tiene unido a éste un compuesto activador de acoplamiento de Fórmula I anterior. El sustrato inorgánico puede comprender una pluralidad de fibras de vidrio en la que al menos una fibra de vidrio está revestida al menos parcialmente con el residuo de una composición de ensamaje que comprende el compuesto activador de acoplamiento. Como se ha descrito anteriormente, el resto de acoplamiento de silano S del compuesto activador de acoplamiento que se incluye en la composición de ensamaje aplicada puede unirse covalentemente a la fibra de vidrio cuando la composición se aplica y se seca sobre el sustrato de vidrio, uniendo así de forma segura el compuesto activador de acoplamiento al sustrato de vidrio.

Algunas realizaciones de fibras de vidrio de acuerdo con la presente invención pueden ser particularmente adecuadas para reforzar resinas de poliamida. Las resinas de poliamida reforzadas con fibras de vidrio según la invención pueden comprender Nailon 6, Nailon 6:6, Nailon 6:12, Nailon 4: 6, Nailon 6:10, Nailon 12, poliamida 6T (polihexametilen tereftalamida), poliamida 6I (polihexametilen isoftalamida) o mezclas de los mismos. En una realización, el resto A del compuesto activador de acoplamiento en la fórmula I anterior puede comprender un precursor bloqueado del resto activador activo, p. ej., un isocianato bloqueado. En esta realización, el compuesto precursor se puede aplicar sobre el sustrato de vidrio y la forma activa del activador puede generarse *in situ* sobre la superficie de un sustrato de vidrio cuando se expone a condiciones de desbloqueo. Este procedimiento puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de reacción **D**:



El grupo isocianato bloqueado puede obtenerse haciendo reaccionar el grupo isocianato del compuesto **2** en el esquema de reacción **A** anterior con un compuesto que hace que el grupo isocianato no sea reactivo. Un agente de bloqueo adecuado para el grupo isocianato puede determinarse por su capacidad para evitar que el isocianato bloqueado reaccione hasta que se consiga una temperatura deseada. Ejemplos de compuestos que pueden ser agentes bloqueantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima, y ciclohexanona oxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama y pirazoles. Los compuestos de organosilicio con un grupo isocianato bloqueado son conocidos en la técnica, p. ej., véase el documento de patente de EE.UU. publicado 2007/0123644.

Después del calentamiento u otras condiciones de desbloqueo, estos isocianatos bloqueados se descomponen para liberar el isocianato y las especies bloqueantes. Las temperaturas de desbloqueo dependen de los grupos de bloqueo y típicamente están en el intervalo 70 - 200°C. El isocianato bloqueado puede incluirse como un componente de la composición de ensimaje usada para cohesionar las fibras de vidrio, y puede aplicarse a las fibras de vidrio de la manera previamente descrita para formar la entidad identificada como "bloqueo **2** sobre vidrio" en el esquema de reacción **D** anterior. Cuando las fibras de vidrio con el compuesto de isocianato bloqueado se exponen a condiciones de desbloqueo, p. ej., a temperaturas elevadas durante el procesamiento, el grupo isocianato puede desbloquearse para formar el compuesto isocianato activo **2** unido químicamente a la superficie del vidrio. Ahora desbloqueado, el grupo isocianato está disponible para reaccionar con el monómero de caprolactama **1** en el esquema de reacción **A** anterior, formando de este modo el compuesto activador de acoplamiento **3** unido a la superficie de vidrio. El compuesto activador de acoplamiento puede entrar luego en la reacción de polimerización *in situ* sobre la superficie de las fibras de vidrio de acuerdo con la invención. Si el isocianato se bloquea con un monómero en la reacción de polimerización; p.ej., cuando el isocianato es bloqueado por caprolactama en la polimerización aniónica por apertura de anillo de caprolactama, el isocianato bloqueado puede no necesitar disociarse en el isocianato libre para facilitar la reacción de polimerización por apertura del anillo.

Las composiciones de ensimaje adecuadas para la presente invención pueden prepararse añadiendo un compuesto activador de acoplamiento de fórmula **1** a agua u otro disolvente adecuado para formar una disolución. La composición de ensimaje puede incluir también otros componentes de la composición de ensimaje conocidos en la técnica, p. ej., polímeros formadores de película, lubricantes, antiespumantes, biocidas, otros silanos, etc. La composición de ensimaje debe contener una cantidad de compuesto activador de acoplamiento suficiente para lograr la participación deseada en la polimerización por apertura del anillo. La concentración global del compuesto activador de acoplamiento y otros componentes en la composición de ensimaje se puede ajustar en un amplio intervalo de acuerdo con los medios de aplicación que se van a usar, el carácter del material de refuerzo inorgánico al que se va a aplicar el ensimaje y el uso previsto del material de refuerzo inorgánico con ensimaje. En una realización, la composición de ensimaje puede contener aproximadamente 5% en peso del compuesto activador de acoplamiento. Los componentes pueden añadirse secuencialmente, o se pueden diluir previamente antes de que se combinen para formar la composición de ensimaje.

La composición de ensimaje puede aplicarse al sustrato inorgánico mediante métodos adecuados conocidos por expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición de ensimaje puede aplicarse a fibras de vidrio extraídas de un inserto roscado usando un aplicador de rodillo humedecedor. Otras formas de aplicar la composición de ensimaje pueden incluir poner en contacto fibras de vidrio con otros aplicadores estáticos o dinámicos, tales como un aplicador de correa, pulverización, inmersión o cualquier otro medio. Alternativamente, el compuesto activador de acoplamiento puede añadirse al aglutinante utilizado en el procedimiento de formación de mantas tejidas o no tejidas.

Una vez aplicado el ensimaje, las fibras se pueden recoger en mechales o se pueden cortar para formar hebras cortadas. Las mechales de hebras con ensimaje continuas se pueden usar en algunas aplicaciones, p. ej., en termoplásticos de fibras largas, o las mechales se pueden mezclar y después pueden cortarse a una longitud deseada. La longitud y el diámetro de las fibras de vidrio cortadas utilizadas para reforzar las resinas de poliamida pueden determinarse por diversos factores tales como, pero no limitados a, la facilidad de manipulación cuando las fibras de vidrio se amasan en fundido con una resina de poliamida, el efecto de refuerzo de las fibras de vidrio, la capacidad de dispersión de la fibra de vidrio, el tipo de resina de poliamida en la que se utilizará la fibra de vidrio cortada para reforzar y el uso previsto de un artículo de resina de poliamida reforzada con vidrio. En algunas realizaciones, la longitud de la hebra de fibra de vidrio cortada puede tener un límite inferior de 1 mm y un límite superior de longitud de 50 mm. En una realización adecuada para refuerzo de Nailon-6, la longitud de la hebra puede ser de aproximadamente 6 mm. Después de cortar las hebras de fibra, pueden secarse hasta que el nivel de

humedad de las fibras sea suficientemente bajo, p. ej., inferior a 0,1%.

Ejemplos no limitativos de fibras de vidrio adecuadas para su uso en la presente invención pueden incluir las preparadas a partir de composiciones de fibras de vidrio tales como "vidrio E", "vidrio A", "vidrio C", "vidrio S", "vidrio ECR" (vidrio resistente a la corrosión), "vidrio T", y sus derivados libres de boro y/o flúor. Las formulaciones típicas de fibras de vidrio se describen en K. Lowenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers* (Tercera Ed., 1993), incorporado en la presente memoria como referencia.

La invención proporciona además materiales de resina reforzada y procedimientos para prepararlos a partir de un sustrato inorgánico que se ha unido a los mismos compuestos activadores de acoplamiento de la presente invención. En una realización, una composición de ensimaje que comprende el compuesto activador de acoplamiento de Fórmula I se puede aplicar a un sustrato de vidrio, el sustrato de vidrio con ensimaje se puede mezclar con un monómero de lactama y un catalizador de polimerización para formar una mezcla de polimerización; y la mezcla puede estar expuesta a condiciones suficientes para provocar una polimerización *in situ* aniónica por apertura del anillo del monómero de lactama, formando de este modo una matriz de polímero/vidrio en la que el sustrato de vidrio se injerta en el polímero de poliamida. La polimerización se denomina "*in situ*" debido a que el polímero se forma directamente sobre la superficie del sustrato de vidrio, en lugar de formarse primero y después aplicarse sobre la superficie del vidrio. Como resultado, el acoplamiento del componente de vidrio y el componente polimérico del material compuesto se mejora sustancialmente con respecto a las resinas reforzadas con vidrio de la técnica anterior.

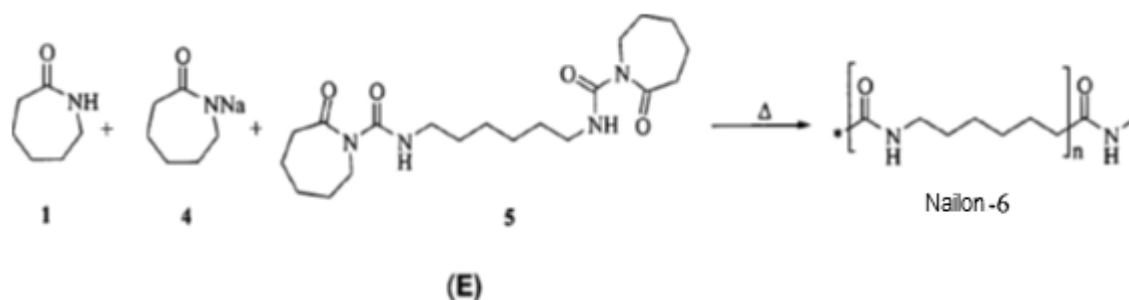
Los materiales de resina reforzada de la invención se pueden producir usando procedimientos de procesamiento bien conocidos tales como extrusión reactiva, moldeo por transferencia de resina, pultrusión, moldeo por transferencia de reacción, D-LFT, moldeo por compresión e inyección, y moldeo por inyección de reacción. El siguiente Ejemplo 1 ilustra la producción de poliamida-6 reforzada con vidrio en un procedimiento de extrusión reactiva, y con fines comparativos, el siguiente Ejemplo 2 ilustra la producción de una poliamida-6 reforzada con vidrio usando un procedimiento de extrusión reactiva convencional:

Ejemplo 1

Las hebras de fibras troceadas con una composición de ensimaje que comprende 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida (compuesto **3** en el esquema de reacción **A** anterior) se pueden introducir en una extrusora como se ha descrito anteriormente. Una mezcla de monómeros que comprende el monómero de caprolactama **1** y el catalizador de caprolactama de sodio **4**, como se muestra en el esquema de reacción **B** anterior, también se puede introducir en la extrusora para mezclar y calentar con las fibras de vidrio con ensimaje. Las condiciones de procesamiento dentro de la extrusora inician y completan una polimerización aniónica por apertura de anillo de la caprolactama **1** de acuerdo con el esquema de reacción **B**, y hebras del Nailon-6 reforzado con vidrio resultante pueden extruirse a través de la boquilla de la extrusora. Una hebra de muestra del Nailon-6 reforzado con vidrio puede romperse bajo tensión. El punto de rotura se puede analizar con un microscopio electrónico de barrido (SEM) para mostrar el acoplamiento sobresaliente de vidrio y polímero en el material compuesto proporcionado por la presente invención

Ejemplo 2

Las hebras de fibras de vidrio troceadas pueden ser tratadas con una composición de ensimaje convencional que comprende 0-30% en peso de γ -aminopropiltriethoxisilano u otro agente de acoplamiento de silano adecuado, 20-70% en peso de una emulsión de poliuretano o una mezcla adecuada de emulsiones, y 10-50% en peso de un lubricante o mezcla de lubricantes, y 0-50% en peso de cualquier otro aditivo requerido o preferido. Las fibras con ensimaje troceadas se pueden alimentar a la misma extrusora usada en el Ejemplo 1 anterior. Con referencia al esquema de reacción **E** a continuación, la mezcla de monómeros que comprende el monómero de caprolactama **1**, el catalizador de caprolactama de sodio **4** y un activador comercialmente disponible **5** también se pueden alimentar a la extrusora, mezclando y calentando de este modo la mezcla con las fibras de vidrio con ensimaje. Las condiciones de procesamiento dentro de la extrusora inician y completan una polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de caprolactama **1** dentro de la extrusora de acuerdo con el esquema de reacción **E** anterior:



A continuación, se pueden obtener hebras del Nailon-6 resultante a partir de la boquilla de extrusión y el análisis del punto de rotura de una hebra rota se puede realizar para mostrar solamente el acoplamiento medio entre el vidrio y la matriz polimérica. La comparación entre los productos de los Ejemplos 1 y 2 demuestra claramente los resultados inesperados y superiores conseguidos por la presente invención.

5 En otra realización, los sustratos de la presente invención se pueden usar en un procedimiento de moldeo por transferencia de resina. Por ejemplo, se pueden colocar vidrio u otras fibras o mantas o telas de fibras en un molde cerrado y una mezcla que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización se puede transferir al molde para formar una mezcla de polimerización. Las paredes del molde se pueden calentar a una temperatura suficiente para producir la polimerización de apertura del anillo del monómero y dar como resultado la formación del material de resina reforzado con vidrio en la forma del molde. El molde puede luego ser abierto para proporcionar un artículo de resina reforzada con vidrio conformado. En otra realización, la presente invención se puede usar para simplificar la preparación de laminados de tela tejida o no tejida usando moldeo por transferencia de resina asistido por vacío. Estos materiales se pueden utilizar para fabricar materiales compuestos de alta calidad para aplicaciones tales como palas de turbinas eólicas, piezas para automóviles o aeronaves y recipientes a presión reforzados. Los procedimientos actuales usan típicamente una aplicación de dos componentes en la que una primera mezcla fundida que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización, y una segunda mezcla fundida que comprende monómero de lactama y compuesto activador, se mezclan separadamente con fibras de vidrio que contienen un ensimaje convencional. En un procedimiento de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío que utiliza la presente invención, sólo se puede usar una mezcla que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización para cubrir fibras de vidrio que contienen un compuesto activador de acoplamiento de Fórmula I.

En otra realización, el procedimiento de la invención puede comprender el uso de los sustratos con ensimaje en un procedimiento de pultrusión. Por ejemplo, las fibras de vidrio que contienen un compuesto activador de acoplamiento de Fórmula I se pueden extraer de una bandeja a través de un baño que comprende una composición de monómero de lactama y un catalizador de polimerización para impregnar las fibras. Las fibras de vidrio impregnadas pueden luego entrar en una boquilla calentada que ha sido mecanizada hasta la forma final del artículo a producir. Mientras que las fibras de vidrio impregnadas están siendo extraídas a través de la boquilla, el calor provoca la polimerización del monómero de lactama y la formación de la resina reforzada con vidrio, que sale de la boquilla en la forma impregnadas se extraen a través de una boquillluego a la longitud deseada.

30 En aún otra realización, el procedimiento de la invención puede comprender el uso de sustratos que contienen un compuesto activador de acoplamiento de Fórmula I en un procedimiento de moldeo por inyección de reacción. Por ejemplo, las fibras de vidrio tratadas con ensimaje según el compuesto de Fórmula I pueden dispersarse en una composición líquida que comprende monómero de lactama y catalizador de polimerización. La composición líquida se puede inyectar en un molde y calentar para provocar la polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero de lactama. Una vez completada la polimerización, la resina reforzada con vidrio conformada puede retirarse del molde.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un material de resina reforzado que comprende las etapas de:

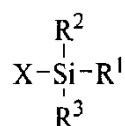
(i) proporcionar un sustrato inorgánico, siendo dicho sustrato inorgánico vidrio, basalto, fibras de carbono, nanotubos de carbono, nanotubos inorgánicos, o fibras metálicas

5 (ii) aplicar al sustrato inorgánico una composición de ensimaje que comprende un compuesto activador de acoplamiento de la fórmula:



y

10 S representa un grupo organosilano, a través del cual el compuesto está unido a la superficie del sustrato inorgánico, de la fórmula:



en la que X es como se define a continuación y R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede representar alquilo, arilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo o una estructura cíclica en la que X está conectado con uno o más de R¹, R² y R³,

15 A representa un precursor de isocianato bloqueado de un resto activador de polimerización de apertura de anillo, que es capaz de participar en una polimerización *in situ* de apertura de anillo de un monómero en presencia de un catalizador de polimerización cuando se expone a condiciones de polimerización de apertura de anillo, y

X representa un resto enlazante capaz de unir el resto S y el resto A.

20 (iii) mezclar el sustrato inorgánico con un monómero y un catalizador de polimerización de apertura de anillo para formar una mezcla de polimerización; y

(iv) exponer la mezcla de polimerización a condiciones suficientes para provocar una polimerización *in situ* de apertura de anillo del monómero para formar una resina reforzada en la que el sustrato inorgánico se injerta sobre un polímero.

25 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero es una lactama o lactona que tiene 3 - 12 átomos de carbono en el anillo principal, y la polimerización es polimerización aniónica por apertura del anillo.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero es una olefina cíclica y la polimerización es polimerización por metátesis de apertura de anillo.

30 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que A es un grupo isocianato bloqueado que se transforma en desbloqueado para formar un grupo isocianato activo que reacciona con el monómero para formar el resto activador de polimerización cuando se expone a condiciones de polimerización.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de ensimaje se aplica sobre la superficie de las fibras de vidrio y las fibras de vidrio tratadas la composición de ensimaje se recogen en forma de mechas.

35 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un procedimiento de extrusión reactiva en el que se introducen por separado fibras con ensimaje y una composición que comprende monómero y catalizador en una extrusora para formar la mezcla de polimerización, luego la mezcla de polimerización se expone a condiciones de polimerización en la extrusora para provocar la polimerización, y la resina resultante reforzada con fibra se extruye a través de una boquilla en la forma deseada.

40 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un procedimiento de moldeo por transferencia de resina en el que se mezclan las fibras con ensimaje y una composición que comprende monómero y catalizador en un molde cerrado para formar la mezcla de polimerización, luego la mezcla de polimerización se expone a las condiciones de polimerización en el molde para provocar la polimerización, el molde se abre y la resina reforzada con fibras resultante se retira del molde.

45 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un procedimiento de pultrusión en el que las fibras con ensimaje se extraen a través de una composición que comprende monómero y catalizador para impregnar las fibras con la composición y formar la mezcla de polimerización, luego las fibras impregnadas se extraen a través

de una boquilla calentada para provocar la polimerización, y la resina reforzada con fibra conformada resultante se recupera de la boquilla.

5 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un procedimiento de moldeo por inyección de reacción reforzada en el que se dispersan las fibras tratadas con ensimaje en una composición líquida que comprende monómero y catalizador, la composición líquida se inyecta en un molde, se calienta para provocar la polimerización, y la resina reforzada con fibra conformada resultante se retira del molde.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero que se está conformando es poliamida y el sustrato inorgánico es mechas de fibra de vidrio, comprendiendo la composición de ensimaje el activador de acoplamiento que comprende 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida que comprende las etapas de:

10 (i) aplicar la composición de ensimaje sobre la superficie de las mechas de fibras de vidrio;

(ii) secar las mechas tratadas con la composición de ensimaje;

(iii) mezclar las mechas tratadas con la composición de ensimaje con un monómero de caprolactama y catalizador de caprolactama de sodio para formar una mezcla de polimerización; y

15 (iv) calentar la composición de polimerización a una temperatura suficiente para provocar una polimerización *in situ* aniónica por apertura de anillo del monómero de caprolactama para formar una matriz en la que las fibras de vidrio se injertan en el polímero de poliamida.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de ensimaje que comprende un activador de acoplamiento es 2-oxo-*N*-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida o un precursor de isocianato bloqueado del mismo.

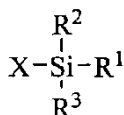
20 12. Una mezcla de polimerización para preparar una poliamida reforzada con fibra de vidrio que comprende:

(i) sustrato inorgánico, siendo dicho sustrato inorgánico vidrio, basalto, fibras de carbono, nanotubos de carbono, nanotubos inorgánicos o fibras metálicas, que tiene aplicada en su superficie una composición de ensimaje que comprende un compuesto activador de acoplamiento de la fórmula:



25 y

S representa un grupo organosilano, a través del cual el compuesto está unido a la superficie del sustrato inorgánico, de la fórmula:



30 en la que X es como se define a continuación y R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede representar alquilo, arilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo o una estructura cíclica en la que X está conectado con uno o más de R¹, R² y R³,

A representa un precursor de isocianato bloqueado de un resto activador de polimerización por apertura de anillo, y

X representa un resto de enlace alquilo, arilo o alquil-arilo,

y

35 (ii) un monómero de lactama o lactona; y

(iii) un catalizador.

13. Una poliamida reforzada con vidrio obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10.

14. Una poliamida reforzada con vidrio obtenible por el uso de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 12 en la que el monómero es una lactama.

40