

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 150**

51 Int. Cl.:

C08G 69/04 (2006.01)

C08G 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12008483 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2607400**

54 Título: **Método de encolado y método para producir un material compuesto termoplástico reforzado**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201113335761

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

20.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TADEPALLI, RAJAPPA;
ASRAR, JAWED;
SHOOSHTARI, KIARASH ALAVI y
GLEICH, KLAUS FRIEDRICH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 673 150 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

Método de encolado y método para producir un material compuesto termoplástico reforzado

Campo de la invención

5 Se describen composiciones de encolado reactivas para fibras y escamas que permiten que las fibras y escamas participen en las reacciones de polimerización con composiciones de resina para formar materiales compuestos reforzados con fibras (y/o escamas). Los materiales compuestos pueden usarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen materiales tales como esteras reforzadas, tuberías, y componentes parciales, entre otras aplicaciones.

Antecedentes de la invención

10 Los procesos de formación se usan para hacer piezas de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio (GFRC) grandes y/o estructurales. Dichos procesos incluyen RIM (moldeo por inyección reactiva), SRIM (moldeo por inyección reactiva estructural), RTM (moldeo por transferencia de resina), VARTM (moldeo por transferencia de resina asistida por vacío), SMC (compuesto de moldeo en lámina), BMC (compuesto de moldeo en volumen), formación de láminas por aspersión, bobinado de filamentos, LFI (moldeo por inyección de fibras largas) y pultrusión.

15 En los procesos de moldeo por inyección, las fibras de vidrio cortadas, y/o escamas y/o partículas de carga de estabilización, y/o pigmentos colorantes y granulados de una resina polimérica termoplástica se alimentan en una extrusora, se mezclan las dos a temperatura elevada y maceración debido a la alta viscosidad del(de los) polímero(s) o copolímero(s) termoplástico(s) fundido(s). El importante trabajo y la maceración son importantes y a veces necesarios para impregnar las fibras de vidrio a la temperatura elevada debido a la alta viscosidad, y como resultado las fibras de vidrio se acortan de forma significativa. La mezcla resultante se conforma en un material de
20 moldeo que se suministra a una prensa o sistema de moldeo por inyección para darse forma con herramientas muy caras en piezas de GFRC. Durante el proceso de extrusión que usa máquinas de husillo simple o doble husillo, la resina se calienta y se funde y las fibras se dispersan por toda la resina fundida para formar una mezcla de fibra/resina. Después, la mezcla de fibra/resina puede desgasificarse, enfriarse, y conformarse en granulados o cargas. Los granulados secos de hebra de fibra/dispersión de resina se alimentan entonces a una máquina de
25 moldeo y se dan forma en artículos de materiales compuestos moldeados que tienen una dispersión esencialmente homogénea de hebras de fibra de vidrio por todo el artículo de material compuesto. De forma alternativa, en el proceso que usa filamentos continuos, los filamentos de fibra de vidrio se mezclan con la resina fundida en una extrusora con la geometría del tornillo diseñado para mezclar la matriz con fibras sin provocar daño significativo a las
30 fibras. Las mezclas extrudidas resultantes se moldean después por compresión para formar piezas termoplásticas reforzadas con fibras largas que tienen propiedades mecánicas superiores debido a la naturaleza de la orientación y las longitudes mayores de las fibras. Por estas dificultades, el uso de termoplásticos para hacer piezas de vehículos estaba muy limitado.

35 Con los exigentes estándares de rendimiento de gasolina CAFE recientemente propuestos introduciéndose, hay una necesidad mayor que nunca de piezas de vehículo de peso más ligero que el material compuesto reforzado de fibra termoplástica (TPFRC) podría satisfacer, porque los restos de TPFRC son reciclables. Los polímeros o copolímeros termoplásticos pueden fundirse y recuperarse, y el TPFRC termoplástico molido puede usarse en procesos de formación de termoplásticos que incluyen moldeo por inyección y extrusión. Por consiguiente, hay una gran necesidad de piezas de TPFRC que usan normalmente procesos de termoendurecido que incluyen RIM, SRIM, RTM, VARTM, LFI, SMC, BMC y formación de láminas por aspersión, moldeados manuales y también materiales
40 para la extrusión y para el moldeo por inyección. Además, hay una necesidad de materiales que no experimentarán, o lo harán muy poco, polimerización por ramificación o reticulado durante el procesado por extrusión o en el equipo de moldeo por inyección antes de entrar y tomar forma en el(los) molde(s). Actualmente, dicha tendencia a formar polimerización por ramificación o reticulado en estos procesos mientras están en la extrusora y/o en el sistema de moldeo por inyección antes del molde cuando el uso de materiales reactivos provoca aumentos en la viscosidad y la
45 resistencia de cizalladura que es extremadamente costoso si no prohibitivo para el uso de dichos materiales reactivos en estos procesos. Por consiguiente, hay una necesidad de métodos de polimerización y formación de polímeros, copolímeros y homopolímeros termoplásticos in situ rodeando los refuerzos de fibra en un molde. En este contexto el documento U.S. 2010/0280239 describe un compuesto iniciador de acoplamiento que se usa en la composición de encolado para encolar fibras o partículas usadas en materiales compuestos plásticos.

50 Los monómeros de caprolactama de baja viscosidad, uno que contiene un activador y otra mezcla que contiene un monómero de caprolactama y un catalizador pueden fundirse mezclando las dos mezclas de muy baja viscosidad antes de fundir. Sin embargo, esta mezcla puede mantenerse a menos de aproximadamente 100°C para evitar la rápida polimerización. Después del fundido, la mezcla fundida se calienta en el molde para provocar la polimerización aniónica del monómero para producir una poliámid. Sin embargo, este método no es práctico para la
55 mayoría del vehículo y las piezas grandes y muchas otras piezas termoendurecidas habituales por la limitación de temperatura relativamente baja y los retrasos de tiempo que se provocan en el ciclo de formación y polimerización. Si el TPFRC tiene que sustituir metales o materiales compuestos reforzados de fibra termoendurecidos (TSFRC) esencialmente en la industria del automóvil y en otra parte, tiene(n) que encontrarse método(s) económico(s) que producirá(n) dichas piezas del automóvil de igual o superior rendimiento a costes competitivos con el metal y piezas

de TSFRC ahora en uso. Este y otros desafíos se abordan en la presente solicitud.

Breve compendio de la invención

5 La presente invención trata de un método de encolado de fibras o partículas en materiales compuestos plásticos como se define por las reivindicaciones 1 a 10 y 18 a 23 además de un método de fabricación de un material compuesto termoplástico reforzado a partir de fibras o partículas encoladas como se define por las reivindicaciones 11 a 17.

Las composiciones de encolado comprenden uno o más iniciadores de polimerización (IPs) o catalizadores en un líquido tal como agua. La función de un catalizador, a veces denominado promotor, es iniciar y acelerar la reacción de polimerización. IP(s) y catalizadores ejemplares se describen a continuación.

10 Los IP(s) y/o catalizador(es) en las superficies de las fibras y/o escamas y/o partículas pueden unirse químicamente a las superficies con un agente de acoplamiento, o unirse físicamente a las superficies con un formador de película, y los IP(s) y catalizador(es) pueden también encapsularse en una resina o polímero y estos unirse a las superficies de las fibras y/o escamas y/o partículas. Las composiciones de encolado pueden contener también otros aditivos usados en las composiciones de encolado que incluyen uno o más lubricantes, tensioactivos, biocidas, fungidas, agentes anti-espumantes y formadores de película.

20 Como una alternativa a las realizaciones descritas anteriormente, se describen más realizaciones en las que el encolado contiene un silano unido químicamente a uno o más IP(s) en vez de que el IP sea un compuesto separado, y que el agente de acoplamiento de organo-silano opcional sea un compuesto separado. En estas realizaciones el silano está unido químicamente a las fibras, particularmente a fibras que contienen sílice o un compuesto que contiene sílice, y el activador se unirá, por ejemplo, se unirá químicamente, a la matriz polimérica proporcionando mayor resistencia interfacial entre las fibras de refuerzo reactivas y/o las escamas reactivas y/o las partículas reactivas y la matriz polimérica.

25 Se describen también realizaciones en que en vez del encolado que contiene uno o más IP(s), el encolado contiene uno o más precursores para los IP(s), o en vez del encolado que contiene uno o más promotores o catalizadores, el encolado contiene uno o más precursores para el(los) promotor(es) o catalizador(es). Donde puede usarse más de un precursor, pueden estar presentes uno o más precursores en la composición de encolado, o uno o más precursores pueden estar presentes en una primera composición de encolado y el(los) otro(s) precursor(es) puede(n) estar presente(s) en una segunda composición de encolado aplicada después de aplicarse la primera composición de encolado con o sin una etapa de secado entre las aplicaciones de encolado. Estos encolados pueden aplicarse también a redes fibrosas en los procesos de formación de esteras no tejidas húmedas y los procesos de formación de esteras no tejidas secas descritas anteriormente, y además a la tela tejida, todos seguidos por secado para formar una estera, malla y tejido reactivos.

35 Las presentes composiciones de encolado pueden aplicarse a fibras y o escamas. Las escamas tales como escamas de vidrio, pueden prepararse pulverizando la composición de encolado en las escamas mientras las escamas se agitan en un mezclador que no degrada significativamente las escamas, dispersando el encolado sobre las superficies de las escamas, seguido por el secado de las escamas encoladas. Las fibras de refuerzo usadas en las presentes realizaciones para hacer materiales compuestos reforzados pueden ser fibras de vidrio, cualquiera de los tipos de vidrio usados para polímeros de refuerzo – el vidrio E es el usado más habitualmente. Las fibras de refuerzo no necesitan ser de vidrio, ni todas las fibras necesitan ser de vidrio. Otras fibras de refuerzo útiles en lugar de todas, o una parte de las fibras de vidrio incluyen, fibras de escoria, fibras de carbono, fibras cerámicas, fibras de alúmina, fibras de sílice, fibras de roca que incluyen fibras de basalto, asbestos, fibras de wollastinita, talco fibroso, fibras metálicas y fibras poliméricas que incluyen fibras de aramida, poliéster y polietileno. Cualquier combinación de estas fibras puede usarse también. Cualquier escama o partícula puede hacerse reactiva usando equipo de mezcla para recubrir las escamas y/o partículas con el encolado que se añade antes de ponerse en el mezclador, que se añade al mezclador antes o después de las escamas y/o partículas o que se pulveriza en o se vierte en las escamas y/o partículas mientras se mezclan, seguido por secado para dejar un residuo del encolado en las superficies de las escamas y/o partículas.

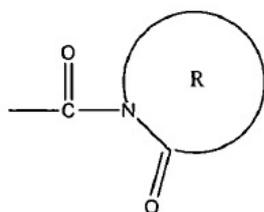
45 A las presentes composiciones de encolado que contienen los IP(s) pueden aplicarse también fibras de refuerzo en una aplicación de recubrimiento de fibra secundaria. Esta aplicación de recubrimiento secundaria puede ser anterior a que las fibras se corten o enrollen, después de que las fibras se sequen seguido por otra etapa de secado, o cuando se usan las fibras para hacer una estera no tejida, malla no tejida o tejida o tela tejida, el encolado puede impregnarse en la estera, malla o tela pulverizando o pasando un exceso de encolado en la estera con el exceso que pasa a través de la estera recogiendo o reutilizándose. En el caso donde la estera no tejida está hecha mediante un proceso húmedo, el encolado puede aplicarse, solo o en una mezcla aglutinante, a la red húmeda de fibras antes de secar la estera encolada, y curar el aglutinante si está presente. Cuando la estera se forma mediante un proceso seco, el encolado iniciador puede aplicarse a la red seca, solo o en una mezcla aglutinante, seguido por el secado de la estera, y curado del aglutinante si está presente.

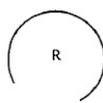
Los procesos usados para hacer materiales compuestos termoplásticos y termoendurecidos reforzados con fibra y/o

escama y/o estabilizados con partícula y/o coloreados pueden usarse para usarse para usarse para hacer materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra y/o escama, y/o estabilizados con carga y/o coloreados con pigmento de una forma más sencilla, menos costosa, y para permitir que se usen materiales termoplásticos reactivos en procesos de extrusión y moldeo por inyección sin ningún problema significativo de polimerización por ramificado o reticulado. Esto se consigue poniendo uno o más iniciadores de polimerización (IPs) que no son de isocianato, a veces denominados activadores (APs), o uno o más precursores de dichos IPs, en las fibras de refuerzo o escamas de estabilizado y/o partículas de estabilizado y/o coloreado como uno o dos recubrimientos separados, y combinando mezclas de baja viscosidad de monómero(s) de caprolactama que contiene(n) uno o más catalizadores, tal como una sal de Grignard de caprolactama, teniendo las fibras y/o escamas en sus superficies un encolado químico que contiene uno o más activadores o uno o más precursores de activador en una o dos capas que, al contacto con la mezcla de catalizador(es) y uno o más monómeros a una temperatura elevada formarán nailon AP (aniónico polimerizado). En esta descripción IP y AP tienen el mismo significado funcionalmente. Un catalizador de sal de Grignard particularmente útil es de bromuro de magnesio (MgBr) caprolactama. Las temperaturas elevadas pueden estar opcionalmente en el intervalo de 110°C durante unos pocos minutos, hasta 5-10 minutos hasta completar o completar suficientemente la(s) reacción(ones) para formar el activador in situ, antes de elevar la temperatura a los siguientes niveles superiores. En realizaciones alternativas, la temperatura puede ser inicialmente de 140°C a 200°C, 150°C a 180°C, o 150°C a 170°C, para provocar la polimerización aniónica de al menos el 90 por ciento (por ejemplo, más del 97 por ciento) del (de los) monómero(s) dando por resultado un porcentaje similar de poliamida policristalina u otro polímero. Otros catalizadores pueden incluir haluros de magnesio C3 a C12, que pueden derivarse por ejemplo de monómeros lactama seleccionados del grupo que consiste en épsilon-caprolactama y 2-pirrolidona. Los ejemplos incluyen bromuro de magnesio épsilon-caprolactama, (bromuro de 2-oxo-1-tetrahidroazepinil magnesio) y (bromuro de 2-oxo-1-pirrolidinil magnesio). Además, el catalizador de polimerización puede ser una sal de metal alcalino del monómero de lactama o lactona, tal como caprolactama sódica. Puede haber también otros componentes auxiliares en la mezcla de polimerización, por ejemplo, co-iniciadores, catalizadores, co-catalizadores, dadores de electrones, aceleradores, sensibilizadores, auxiliares de procesado y agentes de liberación.

Toda la fibra y/o escama y/o partícula, y la mezcla de monómero-activador puede precalentarse a o cerca de la temperatura de polimerización deseada. Cuando están implicados moldes, los moldes pueden precalentarse también al menos por encima del punto de fusión del monómero cuando el monómero es sólido a temperatura ambiente. Después de la formación, el material compuesto, dentro o fuera del molde, puede colocarse en un medio caliente para completar la polimerización al grado deseado. El tiempo total de polimerización dependerá de la temperatura y el grado de polimerización. Por ejemplo, la reacción de polimerización puede durar 5 a 15 minutos que pueden o no incluir los hasta 10 minutos si el uno o más activadores de polimerización se forman in situ en las fibras en la etapa inicial de impregnado de las fibras de refuerzo con el uno o más monómeros. En el último caso, si se necesita más tiempo para completar la polimerización a las temperaturas más altas, pueden tomarse algunos minutos más hasta 10 minutos porque durante esta cantidad de tiempo los refuerzos y la temperatura del molde se llevarán a 120°C para formar primero el(los) activador(es) antes de subir la temperatura a las temperaturas de polimerización más altas.

El(los) iniciador(es) de polimerización, IP(s) puede(n) comprender compuestos que no son isocianato, y/o uno o más precursores para dichos compuestos que no son isocianato. Ejemplos de dichos compuestos que no son isocianato incluyen,



En donde  representa una cadena de hidrocarburo cíclico C3 a C12, sustituida o no sustituida.

Las realizaciones pueden incluir métodos de fabricación de piezas de polímeros no reforzados en donde la N-acetilcaprolactama como un IP (6 milimoles por mol de caprolactama – en combinación con bromuro de magnesio (MgBr) caprolactama, un catalizador (disponible como concentración de 1 mol por kilogramo en caprolactama) junto con monómero de caprolactama se mezclan y se calientan a 120-200°C en un sistema extrusor para producir Nailon 6, poliamida 6, cargas de polímero, o granulados no reforzados para moldear en moldeo con matriz metálica apareada o por moldeo por inyección. En adelante los iniciadores de polimerización se denominarán como IP. Pueden añadirse fibras cortas o largas y/o escamas de vidrio, con o sin cargas, para hacer materiales compuestos reforzados y/o cargados. La extensión de la polimerización en una extrusora es 93-95%. La mezcla se fuerza fuera de la extrusora manteniendo las zonas de matriz alrededor de 200°C, provocando que el polímero se ablande. La

extrusora puede usarse para rellenar una preforma de fibra de refuerzo en un molde, o de forma alternativa esto puede conseguirse mediante los procesos de RTM o infusión al vacío o impregnado. Pueden usarse iniciadores que incluyen acetil caprolactama, isoftalolibis-caprolactama, ésteres tales como benzoil caprolactama, iniciadores modificados con caucho, y similares. Los catalizadores se describen anteriormente.

5 Las realizaciones pueden incluir además métodos de fabricación de pedazos o pelets de moldeo de poliamida 6 reforzada para moldeo, y piezas de material compuesto de poliamida 6 reforzado en procesos que incluyen RIM, VARIM, SRIM, pultrusión, enrollado de filamento y moldeo por inyección a alta presión. En estos métodos pueden usarse dos vasos de fusión separados con un vaso de fusión que funde una mezcla de monómero de lactama y uno o más iniciadores de polimerización a una temperatura en el intervalo de 80°C a 160°C y el otro vaso de fusión que funde una mezcla de monómero de lactama y uno o más catalizadores a una temperatura en el intervalo de 80°C a 160°C. Estos dos fundidos se dirigen entonces en tuberías separadas a una cabeza de mezcla donde pueden mezclarse totalmente y después se dirigen en una o más tuberías a un molde caliente, conteniendo el molde una preforma fibrosa, hecha anteriormente a partir de fibras cortadas, fibras para hilar, estera(s) no tejida(s) o tela(s) tejida(s). Para reducir el tiempo de moldeo, las preformas pueden precalentarse a una temperatura en el intervalo de 160°C a 200°C antes de poner la preforma en el molde caliente. El monómero, IP(s) y catalizador(es) mezclados impregnan la preforma fibrosa que rodea las fibras y polimerizan debido al calor del molde y la preforma a temperaturas de polimerización que incluyen aquellas en el intervalo de 120°C a 200°C, formando un material compuesto de poliamida 6 reforzado con fibra. La cantidad de fibra de refuerzo en estos materiales compuestos puede estar en el intervalo de 40 por ciento en peso a 80 por ciento en peso.

20 Algunas realizaciones incluyen métodos que son variaciones de los métodos descritos anteriormente. La variación implica encolar o recubrir primero las fibras con una composición de encolado que incluye uno o más IP(s) para la caprolactama y después o bien cortar y secar las fibras o enrollar y secar las fibras antes de que se usen para hacer preformas fibrosas. Las composiciones de encolado pueden estar basadas en disolvente y pueden usar disolventes tales como agua como el vehículo líquido, y pueden además contener uno o más ingredientes de encolado de fibras, por ejemplo, agentes de acoplamiento de organosilanos, uno o más lubricantes para proteger la superficie de la fibra del raspado, picado, etc. y uno o más formadores de película para recubrir la fibra y unir los demás ingredientes que no son agua a las superficies de las fibras. La cola puede contener suficiente IP para polimerizar la mezcla de monómero y catalizador que puede forzarse a entrar al molde caliente y la preforma fibrosa caliente. En este método alternativo de fabricación de materiales compuestos de poliamida 6 reforzada con fibra, solo se necesitaría un vaso de fusión para fundir la mezcla de caprolactama y el uno o más catalizadores y esta mezcla fundida puede o bien ir directa al molde, u opcionalmente puede pasar a través de una cabeza de mezcla para una mejor homogeneidad.

35 Las fibras de refuerzo pueden incluir cualquier tipo de producto de fibra usado para reforzar polímeros naturales u orgánicos que incluyen hebras o granulados (aglomerados) de fibra cortada, fibras para hilar de fibra cortada, hebras cortadas de tortas enrolladas y fibras para hilar ensambladas, fibras para hilar para pistola, mecha de fibras cortadas o largas, esteras fibrosas no tejidas y telas de fibra tejida. Pueden usarse fibras y escamas de vidrio además de otras fibras y escamas que incluyen polímeros, copolímeros, cerámica, otros compuestos inorgánicos que incluyen fibras de carbono, fibras y escamas metálicas y fibras naturales.

40 Como una alternativa a las realizaciones descritas anteriormente, el encolado puede contener un silano unido químicamente a uno o más IP(s) en vez de que el IP y el agente de acoplamiento de organosilano opcional sean compuestos separados. En estas realizaciones el silano está unido químicamente a las fibras, particularmente a fibras que contienen sílice o un compuesto que contiene sílice, y el activador puede unirse, a menudos unirse químicamente, a la matriz polimérica proporcionando mayor resistencia interfacial entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica de poliamida 6.

45 Las realizaciones pueden aún incluir además un encolado que contiene uno o más precursores para el IP en vez del encolado que contiene uno o más IP(s). Donde puede usarse más de un precursor, uno o más precursores pueden estar presentes en la composición de cola, o uno o más precursores pueden estar presentes en la primera composición de cola y el(los) otro(s) precursor(es) puede(n) estar presente(s) en una segunda composición de cola aplicada después de que la primera composición de cola se aplique con o sin una etapa de secado entre las aplicaciones de encolado. Estas colas pueden aplicarse además a redes fibrosas en los procesos de formación de estera húmeda, no tejida, y los procesos de formación de estera seca, no tejida, descritos anteriormente, y además a la tela tejida, todos seguidos por secado.

55 Las presentes composiciones de encolado pueden usarse para las fibras de refuerzo reactivas descritas anteriormente además de los productos de fibras de refuerzo reactivas encoladas resultantes. Las realizaciones pueden incluir además métodos adicionales para aplicar el encolado que contiene el(los) iniciador(es) de polimerización, IP(s), a las fibras de refuerzo en una aplicación de recubrimiento de fibras secundaria. Esta aplicación de recubrimiento secundaria puede ser anterior a que las fibras se corten o hilen, después de que las fibras se sequen seguido por otra etapa de secado, o cuando las fibras se usan para hacer una estera no tejida, malla no tejida o tejida o tela tejida, el encolado puede impregnarse en la estera, malla o tela por pulverizado o pasando un exceso de encolado en la estera recogándose y reutilizándose el exceso que pasa a través de la estera. 60 En el caso donde la estera no tejida se hace mediante un proceso húmedo, puede aplicarse el encolado, solo o en una mezcla aglutinante, a la red húmeda de fibras antes de secar la estera encolada, y curar el aglutinante si está

5 presente. Cuando se forma la estera mediante un proceso seco, el encolado de IP(s) puede aplicarse a la red seca, solo o en una mezcla aglutinante, seguido por secado de la estera, y curado del aglutinante si está presente. Las realizaciones incluyen cada uno de estos métodos de fabricación de preformas fibrosas en que las fibras están recubiertas con uno o más IP(s) como se describe anteriormente. Cuando las preformas de fibra reactivas se hacen para moldear mediante un proceso húmedo, el encolado que contiene el IP puede estar en el agua de la lechada, o puede pulverizarse en la preforma en exceso después de que la preforma en húmedo se haya formado y el exceso se haya absorbido a través de la preforma como en la aplicación de la estera. Donde se hace la preforma por moldeado manual o formación de láminas por aspersión, el encolado que contiene el IP con o sin un aglutinante, puede pulverizarse en las fibras, hebras o fibras para hilar cortadas recogidas, ya que el espesor de la preforma se está desarrollando.

10 Pueden usarse cargas y/o pigmentos reactivos en lugar de o además de las fibras y/o escamas reactivas, y con fibras no reactivas y/o escamas no reactivas. Las fibras, escamas, partículas de carga y partículas de pigmento pueden ser de cualquier material usado para reforzar, estabilizar y/o colorear y/o dar textura a piezas o productos de material compuesto termoplástico y termoendurecible. Las escamas reactivas, que incluyen escamas de vidrio, y partículas reactivas de cargas y pigmentos reactivos, cuando se usan en las presentes realizaciones que necesitan un encolado en las superficies de las escamas y partículas, pueden prepararse pulverizando la composición de cola en las escamas y partículas mientras las escamas y partículas se agitan en un mezclador que no degrade de forma significativa las escamas o partículas, dispersando la cola sobre las superficies de las escamas y partículas, seguido por secado de las escamas y partículas encoladas para evitar el aglomerado, o secado y operado a través de un dispositivo para romper cualquier grumo y para cribar para el tamaño de partícula deseado. Las fibras de refuerzo ejemplares usadas para hacer materiales compuestos reforzados pueden ser fibras de vidrio, cualquiera de los tipos de vidrio usados para polímeros de refuerzo, y vidrio E. Las fibras de refuerzo no necesitan ser de vidrio, ni todas las fibras necesitan ser de vidrio. Otras fibras de refuerzo que pueden usarse en lugar de todas, o una parte de las fibras de vidrio incluyen, fibras de escoria, fibras de carbono, fibras cerámicas, fibras de alúmina, fibras de sílice, fibras de roca que incluyen fibras de basalto, asbestos, fibras de wollastinita, talco fibroso, fibras de metal y fibras de polímero que incluyen fibras de aramida, poliéster y polietileno. También puede usarse cualquier combinación de estas fibras.

15 En esta memoria, cuando un intervalo de valores numéricos se describe se va a entender por los expertos en la(s) técnica(s) apropiada(s) que cada valor numérico entre el límite superior y el límite inferior del intervalo también está descrito, a al menos 0,01 de un número entero. Por consiguiente, en un intervalo de 1 a 10, esto incluye 2,04 a 10, 3,06 a 8 o 8,50. La adición de una nueva limitación en una reivindicación que expresa anteriormente de 2 a 7 cambiándola a de 3-7 o 4-6 no introduciría un nuevo tema aunque esos nuevos intervalos estuvieran específicamente descritos en la memoria o no por esta explicación del significado de un intervalo más amplio descrito, tal como 1-10.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema de fabricación de fibra de vidrio continua para hacer productos de fibra de refuerzo enrollados según las realizaciones de la invención.

La Figura 2 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema para hacer longitudes deseadas de fibras y hebras de fibra de refuerzo cortadas según las realizaciones de la invención.

40 La Figura 3 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema para aplicar una segunda composición de cola a fibras o hebras de fibra según las realizaciones de la invención.

La Figura 4 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema para hacer una estera no tejida y aplicar un encolado a fibras en la estera no tejida según las realizaciones de la invención.

45 La Figura 5 es un dibujo esquemático simplificado de una parte de un sistema de estera no tejida que muestra un sistema adicional para aplicar a uno o más encolados a una estera de fibra no tejida o a una tela tejida según las realizaciones de la invención.

La Figura 6 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema de pultrusión modificado según las realizaciones de la invención.

La Figura 7 es un dibujo esquemático simplificado de un sistema de enrollado de filamento modificado según las realizaciones de la invención.

50 Descripción detallada de la invención

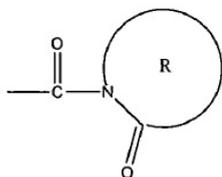
Los problemas del reticulado y la ramificación en la polimerización del Nailon 6, poliamida 6, pueden evitarse mediante el uso de iniciadores de polimerización que no son isocianato tales como acil-lactamas en combinación con una sal de Grignard de caprolactama como un catalizador. El uso de dicho sistema da por resultado una reacción de polimerización rápida, una polimerización limpia sin ningún subproducto, y un polímero de poliamida 6 cristalino. Un ejemplo de dicho sistema es el uso de N-acetilcaprolactama como el iniciador.

Una sal de Grignard de lactama puede ser útil como un catalizador. Una sal de Grignard de una lactama puede hacerse de forma segura en una operación de una reacción haciendo reaccionar un metal Mg con un haluro de alquilo o un haluro de arilo y una lactama. Una lactama mostrada por la fórmula I (R es un residuo hidrocarbonado alifático de 3-11 C) puede hacerse reaccionar con metal Mg y un haluro de alquilo o un haluro de arilo a -15-120°C, para dar un compuesto mostrado por la fórmula II (n es 3-11; Y es Cl, Br o I). El metal Mg que tiene una pequeña cantidad de película oxidada en la superficie y $\geq 90\%$ de pureza puede usarse como el metal Mg, y puede estar en una forma tal como una escama, o polvos que tienen un área superficial específica grande. Un hidrocarburo monohalogenado puede usarse como el hidrocarburo halogenado, y la cantidad usada puede ser 1,0-1,5 moles en base a 1 mol de metal Mg. Una cantidad de lactama usada puede ser 0,9-5 moles en base a 1 mol de metal Mg.

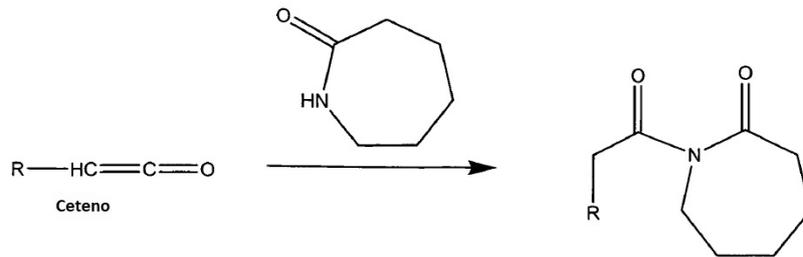
Los encolados químicos aplicados a las superficies de las fibras, particularmente fibras de vidrio y fibras que contienen sílice y aluminio, pueden contener un lubricante, un formador de película y un compuesto de acoplamiento de silano. El lubricante protege la superficie de las fibras, que es esencial para maximizar la resistencia de las fibras y proteger las fibras de rasguños provocados por la abrasión por roce de fibra a fibra y el equipo de procesado. El silano actúa como el agente de unión química para unirse a la fibra de vidrio y además a la matriz de polímero/copolímero. Los silanos que contienen grupos organosilano pueden actuar como agentes de acoplamiento para las fibras de vidrio y una fase orgánica (por ejemplo, polímero), y sirven para unir de forma covalente los grupos orgánicos en el compuesto a grupos en las superficies inorgánicas. El formador de película opcional proporciona el grado deseado de unión entre las fibras en las hebras de fibra para evitar la formación de pelusa y el exceso de filamento durante el procesado en las operaciones de los fabricantes de fibra y/o en las operaciones de los fabricantes de materiales compuestos. El encolado puede contener también uno o más compuestos activadores de la polimerización por apertura de anillo (IP), o uno o más precursores de los mismos, y, en algunas realizaciones, un compuesto de unión capaz de unir el compuesto silano y el(los) IP(s) o precursor(es). Ejemplos de compuestos de unión son compuestos que contienen grupos alquilo, arilo y alquil-arilo que pueden provocar la polimerización de la mezcla de catalizador-monómero caliente para formar una matriz polimérica alrededor y unirse a fibras de vidrio de refuerzo. La composición de encolado puede aplicarse a escamas pulverizando la composición de encolado en las escamas en un lecho fluido o mezclador seguido por secado.

El activador de polimerización por apertura de anillo puede ser cualquier grupo reactivo orgánico que participe en una reacción de polimerización por apertura de anillo, incluyendo polimerización por apertura de anillo aniónica, polimerización por apertura de anillo catiónica y polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP). Los grupos reactivos pueden participar en la polimerización formando un centro reactivo donde monómeros cíclicos adicionales pueden unirse después de la apertura para proporcionar una cadena polimérica más larga a través de la propagación iónica. En una realización el activador puede ser un grupo que cumple la función de un activador en la polimerización por apertura de anillo aniónica de una lactama o una lactona, por ejemplo el activador puede ser un grupo imida N-sustituido. Algunos ejemplos de compuestos activadores de acoplamiento útiles en la polimerización por apertura de anillo aniónica de lactamas incluyen ciertas N-propilsilil-N'-acil-ureas. En otra realización, el compuesto activador de acoplamiento puede ser 2-oxo-N-(3-(trietoxisilil)propil)azepan-1-carboxamida, o compuestos similares, presentes en un intervalo de 1 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso del monómero.

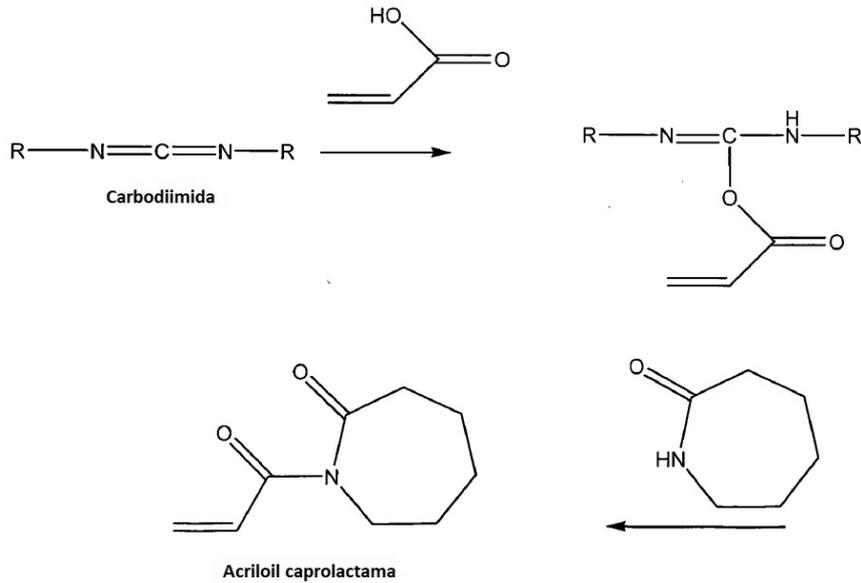
Los IP(s) pueden incluir uno o más de N-acilactamas, N-acetil-caprolactama, isoftaloil-biscaprolactama, que pueden prepararse mediante la reacción de una lactama con o bien un anhídrido o un cloruro de ácido. Los IP(s) pueden incluir también reacción de condensación de lactamas con una molécula precursora adecuada para formar la estructura representada como:



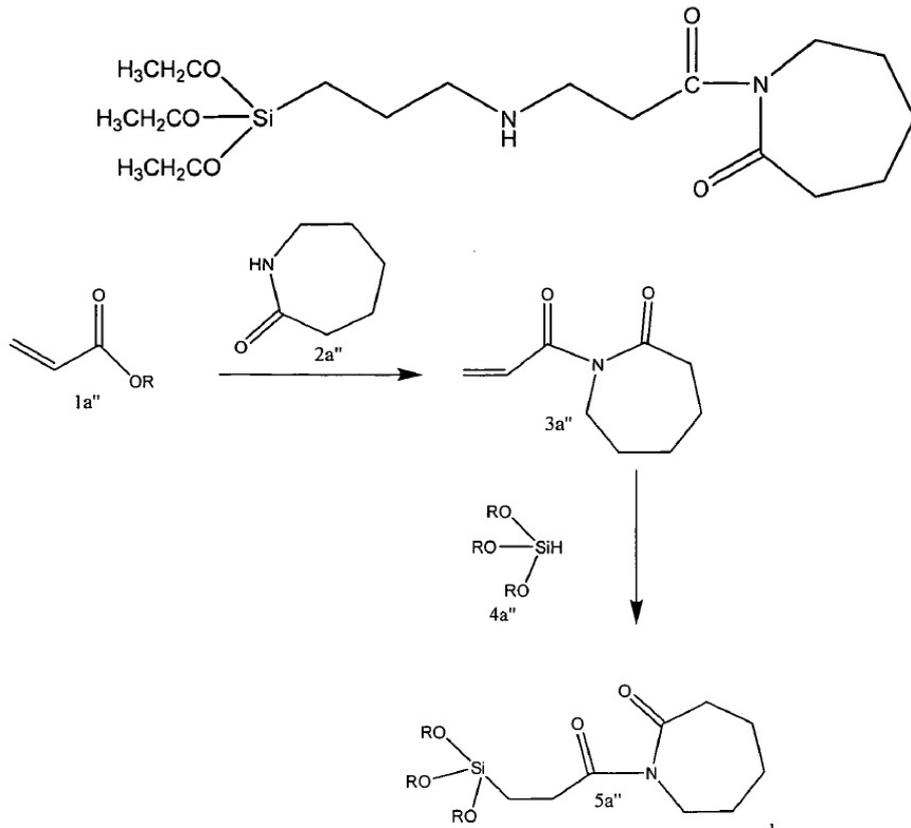
Por ejemplo, los ésteres de caprolactama (por ejemplo benzoil caprolactama) pueden hacerse haciendo reaccionar un éster (por ejemplo benzoato de etilo) con caprolactama en presencia de un catalizador con base porcentual de 10 molar tal como Na-caprolactama. Los IP(s) pueden incluir también productos de reacción de acrilóil/metacrilóil caprolactama con amino/mercaptosilanos o aminos/tioles no silanos. Los IP(s) pueden incluir también productos de IP de acil caprolactama hechos a partir de la reacción entre un ceteno y caprolactama donde no se observa la formación de subproductos. Pueden usarse varios cetenos disponibles "R" para formar estos IP(s).

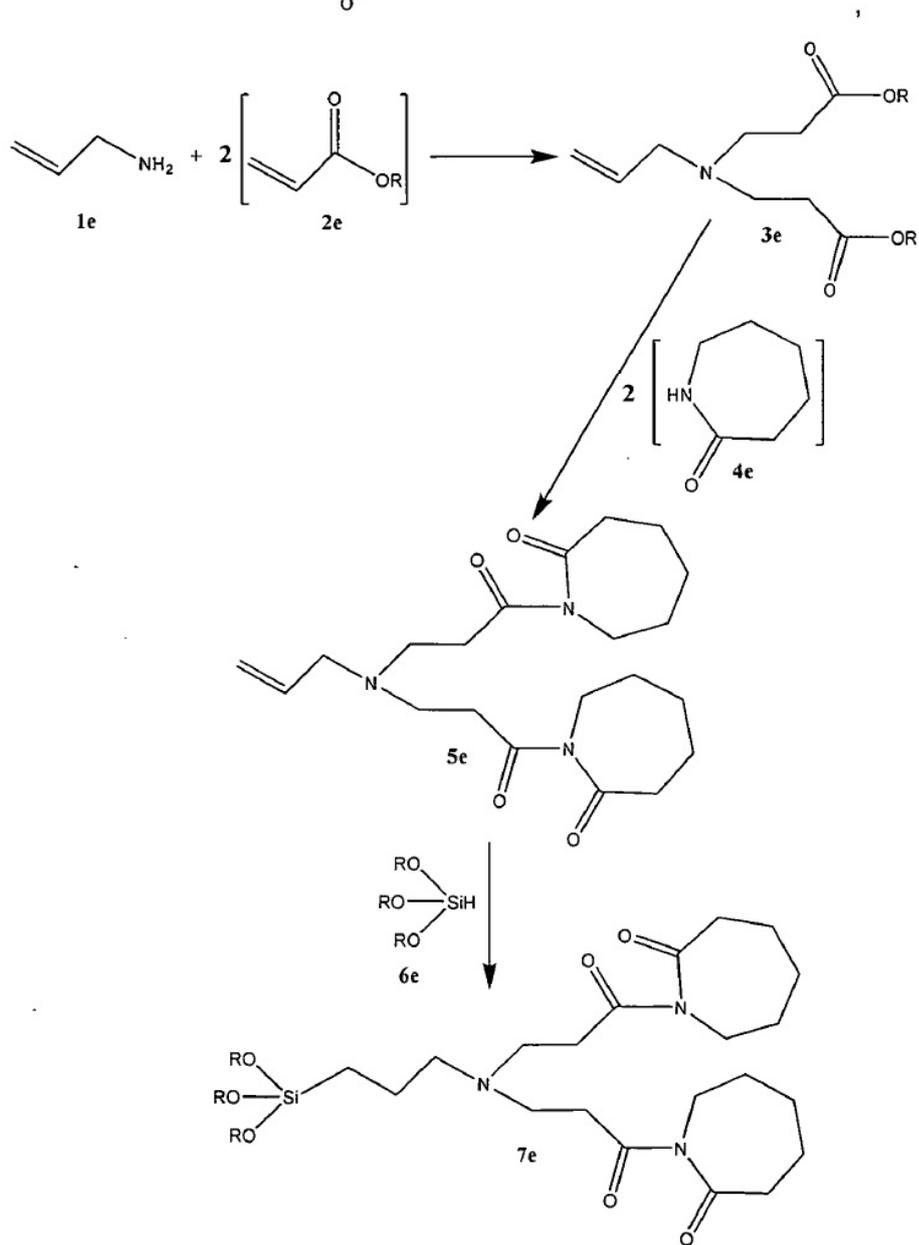
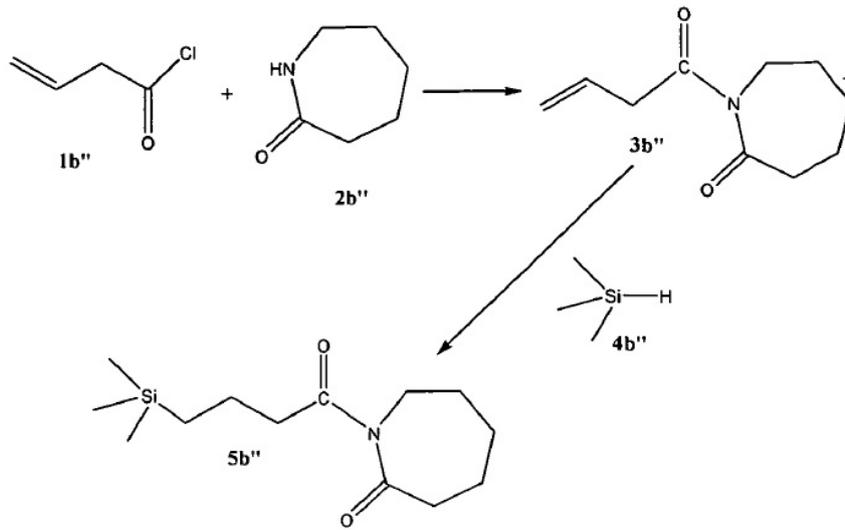


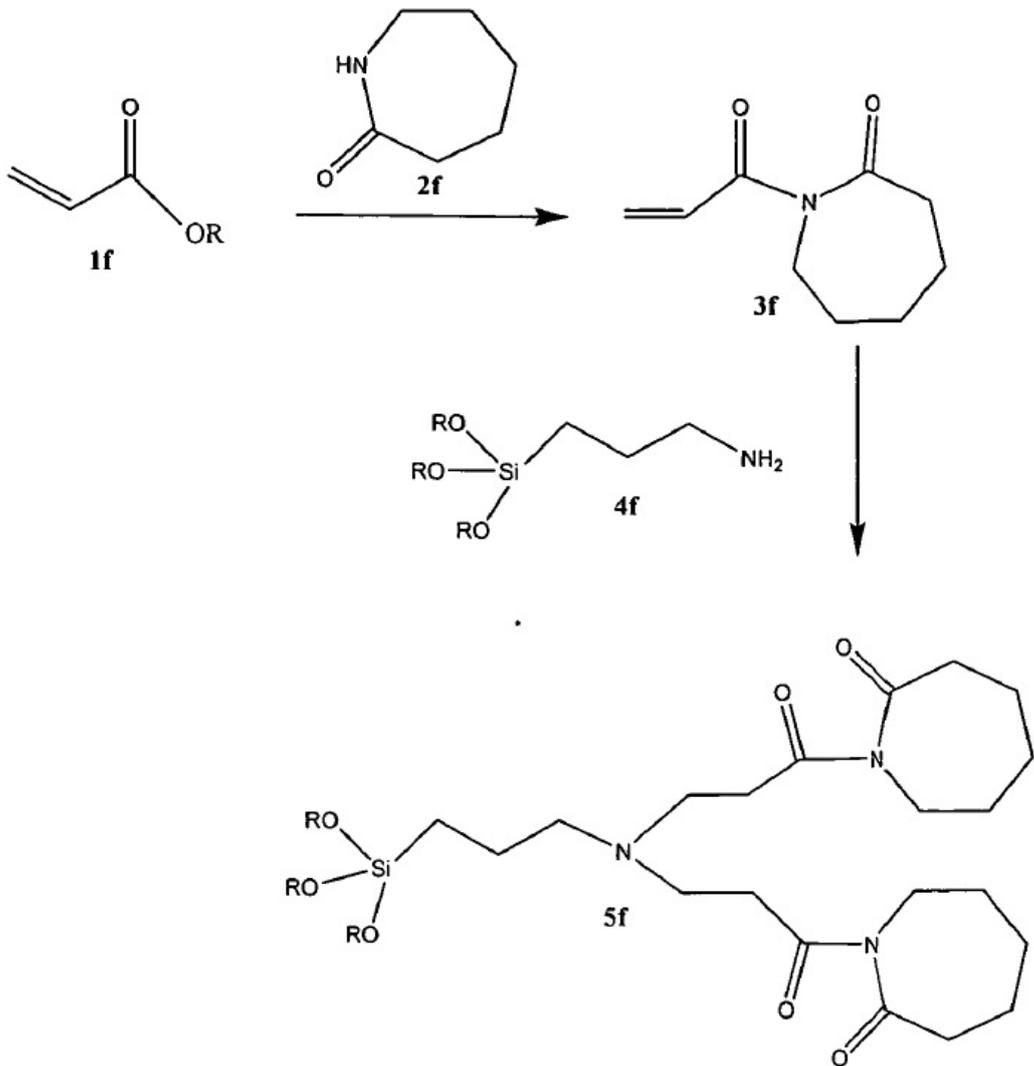
5 Los IP(s) pueden incluir también IP(s) formados por la reacción de carbodimidas con ácido acrílico que generan el derivado acilo y dicho(s) derivado(s) pueden reaccionar con la caprolactama bajo condiciones suaves para formar acriloil caprolactama. Son características de esta reacción, (a) el cloruro de acrililo no puede incluirse en la reacción, (b) el derivado de acilo es relativamente estable, (c) cualquier acriloil caprolactama puede prepararse y añadirse al amino- o -mercaptosilano, o (d) el derivado de acilo puede añadirse in situ al exceso de caprolactama para formar el IP que puede añadirse después al silano unido a una superficie de vidrio o para unirse a una superficie de vidrio.

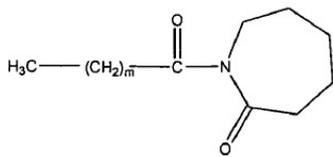
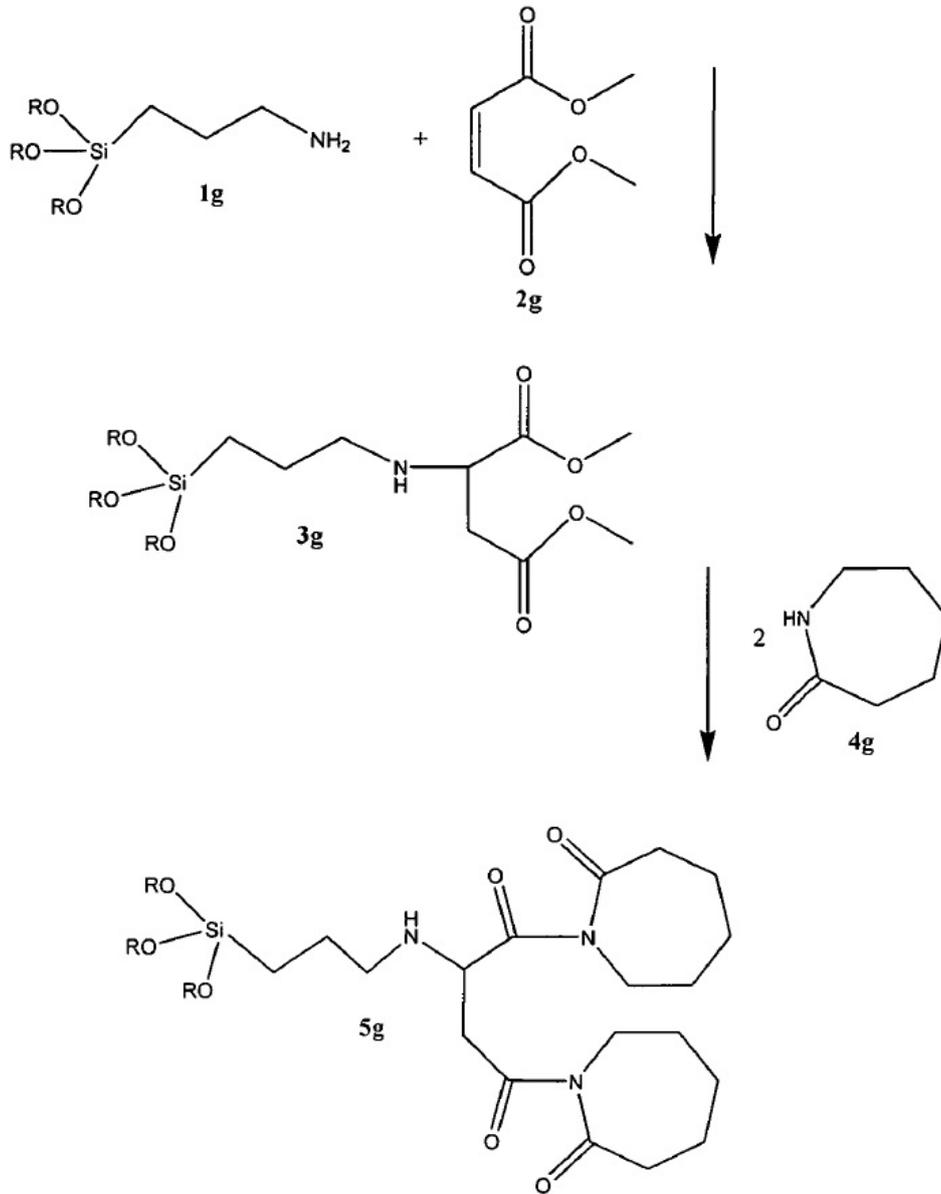


Los IP(s) pueden incluir además compuestos producidos por esquemas de reacciones representados por:

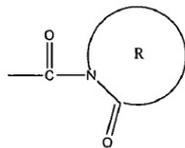






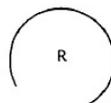


donde m es un número entero con un valor de 0 a 12, o cualquier iniciador



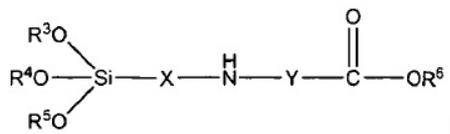
representado por
o no sustituida, C3 a C12.

en donde



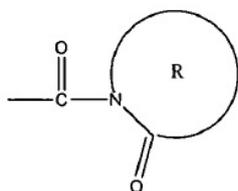
representa una cadena hidrocarbonada cíclica, sustituida

El uno o más precursores de IP pueden incluir aminopropiltriethoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, acrilol/metacrilol caprolactama, benzoato de etilo, precursores representados por la fórmula general

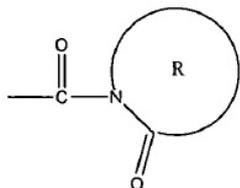


5 En donde X e Y son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en un enlace covalente, carbono (-C-), nitrógeno (-N-), oxígeno (-O-), azufre (-S-), silicio (-Si-), un grupo amino, un grupo amida, un grupo aromático, un grupo uretano, un grupo urea, un grupo éter y un grupo éster; y

10 En donde R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes, y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo alquilcíclico, o versiones que no son silano de los precursores mostrados por la fórmula anterior, aceptores de Michael y dadores de Michael que combinan para formar la estructura representada por



Y la reacción de condensación de lactamas con una molécula precursora adecuada para formar la estructura



representada por

15 El uno o más catalizadores pueden incluir sales de Grignard de caprolactama (por ejemplo MgBr-caprolactama), Na-caprolactama, K-caprolactama, hidróxidos de metal alcalino, alcoholatos, carbonatos, alquilaluminios, hidruros de alquilaluminio o sus sales lactama y sales de amonio cuaternario de lactamas. Uno o más precursores de catalizadores pueden incluir lactamas (por ejemplo caprolactama) e hidruros alcalinos (por ejemplo, NaH).

20 Cuando uno o más IP(s) están presentes en la composición de encolado, la cantidad de sólidos de IP totales en el encolado debería estar en el intervalo de 2 por ciento en peso, en base seca, a 30 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad de sólidos de IP totales puede oscilar de 5 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, o de 8 por ciento en peso a 16 por ciento en peso. Cuando uno o más catalizadores están presentes en el encolado, la cantidad debería estar en el intervalo de 2 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, en base seca. Intervalos ejemplares pueden incluir de 5 por ciento en peso a 15 por ciento en peso o de 8 por ciento en peso a 12 por ciento en peso.

25 El encolado puede incluir uno o más agentes de acoplamiento para unir de forma química la fibra a la matriz polimérica. Los agentes de acoplamiento adecuados pueden incluir aminosilanos, el producto de reacción de un aminosilano, anhídrido maleico, ureidosilanos, vinilsilanos y mezclas de los mismos. Un silano ejemplar es A1100, disponible de OSI Specialties. Este producto contiene 52% en peso de sólidos de silano activos después de hidrólisis. Otro silano ejemplar que puede usarse es una disolución de A1100 hidrolizada en agua, también disponible de OSI Specialties bajo la designación VS142 (disolución al 40%), o de Huils bajo la designación A1151 (disolución al 40%). En un escenario donde uno o más de los IP(s) o precursores son silanos, la mayoría del acoplamiento entre las moléculas orgánicas y el vidrio se efectúa mediante los IP(s) o los precursores. También pueden usarse silanos de acoplamiento adicionales.

35 Las composiciones de cola pueden incluir además uno o más agentes de modificación de superficie o de acoplamiento seleccionados de agentes de acoplamiento de organosilano, organotitanato y organozirconato funcionales. La cantidad de agente de acoplamiento de organosilano funcional puede ser 1 a 30 por ciento en peso, 4 a 20 por ciento en peso, o 6 a 12 por ciento en peso de la composición de cola de formación en una base de sólidos totales.

40 Las composiciones de cola pueden contener además uno o más lubricantes para proteger las superficies de las fibras y escamas y para ayudar en la reducción de la fricción donde las fibras húmedas se deslizan por, en o sobre guías y otros objetos físicos. La cantidad de lubricante usado puede no ser más de 0,15 por ciento en peso de la

composición de cola de un lubricante compatible con el líquido en el encolado. Lubricantes adecuados para este propósito pueden incluir uno o más de los siguientes: un tensioactivo no iónico tal como un copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo, LUVISKOL grado K y PLURONIC L101 (disponible de BASF de Florham Park, NJ) o SYNPERONIC PE/IL101 (disponible de AkzoNobel de Morris, IL), sal de poliamida de polietilenoimina, tal como EMERY 6760 (disponible de Henkel Corp. de Rocky Hill, CT), octilfenoxipolietoxietanol tal como TRITON X100 (disponible de Rohm y Haas de Filadelfia, PA); una polivinilpirrolidona, por ejemplo, una imidazolina, por ejemplo, un derivado de alquilimidazolina tal como ablandador catiónico TEGO (disponible de Th. Goldschmidt AG de Essen, Alemania), sales de amina de ácidos grasos, por ejemplo, que incluyen un resto de ácido graso que tiene 12 a 22 átomos de carbono y/o aminas terciarias que tienen grupos alquilo de 1 a 22 átomos unidos al átomo de nitrógeno), derivados de alquilimidazolina (formados por la reacción de ácidos grasos con poliaminas de polialquileno), amidas de ácidos grasos solubilizados con ácido (por ejemplo, amidas de ácidos grasos saturados o insaturados que tienen grupos ácido de 4 a 24 átomos de carbono tal como amida esteárica), amidas de ácidos grasos poliinsaturados solubilizados con ácido, condensados de un ácido graso y polietilenoimina y polietilenoiminas sustituidas con amida, tal como EMERY 6717, una polietilenoimina amidada parcialmente disponible comercialmente de Henkel Corporation de Kankakee, Ill., ALUBRASPIN 226, disponible de PPG Industries, Inc. de Pittsburg, PA, derivados de alquilimidazolina que incluyen CATION X, disponible de Goldschmidt Chemical Corporation (véase anteriormente), ALUBRASPIN 261, disponible de PPG Industries, Inc. (véase anteriormente), y lubricantes catiónicos tales como polímeros de poliamina sililados preparados haciendo reaccionar: (a) un producto de reacción funcional amino de un polímero aminofuncional que tiene funcionalidad amina primaria o secundaria y el residuo de un resto ácido graso; y (b) un organo-alcoxisilano que reacciona con amina y productos de hidrólisis de los mismos. Otros lubricantes incluyen Emerset 2646 y Emerset 2661, disponible de Emery Industries de Waterloo, IA. Cuando uno o más lubricantes se usan en las composiciones de encolado la cantidad total del uno o más lubricantes en la composición de cola puede ser 0,1 a 10 por ciento en peso, 0,5 a 5 por ciento en peso, o 1 a 3 por ciento en peso de la composición de cola de formación en una base de sólidos totales.

Las composiciones de cola pueden incluir opcionalmente un formador de película para unir físicamente los IP(s), precursor(es) de IP, catalizador(es) o precursor(es) de catalizador a las fibras y escamas. Puede usarse una variedad de formadores de película que incluyen FULATEX PD-0166 y FULATEX PN-6019, que están ambos disponibles de H. B. Fuller Company de St. Paul, MN. El FULATEX PN-6019 es un copolímero de acetato de vinilo modificado en un sistema tensioactivo aniónico/no iónico que tiene un contenido en sólidos de 53,5 a 55,5 por ciento en peso; un pH de 3,5 a 4,5, una viscosidad de 100 a 600 cps, y un contenido de monómero residual de 0,5% o inferior. Otro formador de película ejemplar es VINAMUL. TM. 88127, que está disponible de Vinamul U.K. o de National Starch bajo el código de producto N.S. 25-1971. Este copolímero puede contener de 53,5 a 55,5% en peso de sólidos, tiene un pH de 4 a 5, y una viscosidad de 100 a 400 mPa·s. El material formador de película puede ser también uno o más polímeros de N-vinilamida preparados a partir de un monómero cíclico, por ejemplo N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-épsilon-caprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-3,3,5-trimetil-2-pirrolidona, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, isómeros, derivados y mezclas de los mismos. Los formadores de película epoxi tales como Neoxil™ 965, disponible de DSM Composite Resins AG de Schaffhausen, Suiza, son adecuados ya que son formadores de película con base de poliuretano que incluyen Hydrosize™ U1-01/U6-01 disponible de Hydrosize Technologies, Inc. de Raleigh, NC. Cuando uno o más formadores de película están presentes en las composiciones de cola la cantidad total de formador de película presente puede ser 0,5 a 15 por ciento en peso, 1 a 10 por ciento en peso, o 1 a 5 por ciento en peso de la composición de cola de formación en una base de sólidos totales.

Las composiciones de cola pueden contener además opcionalmente uno más agentes emulgentes, tensioactivos, plastificadores, modificadores del formador de película, y biocidas entre otros auxiliares funcionales de la composición de cola. La cola puede incluir además un agente de ajuste de pH, tal como un ácido o una base, en una cantidad suficiente para alcanzar un pH deseado, por ejemplo, un pH de 6 a 8,5. Los ácidos ejemplares pueden incluir ácidos acético, cítrico, sulfúrico, fosfórico y ácidos similares. Bases ejemplares pueden incluir hidróxido de amonio e hidróxido de potasio. Cada composición de cola puede aplicarse a las fibras y escamas y después secarse estando los sólidos secos de la cola presentes en las fibras y escamas en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 5 por ciento en peso, en base al peso de las fibras y escamas secas. Intervalos adicionales pueden incluir 0,5 por ciento en peso a 3 por ciento en peso y 1 por ciento en peso a 2 por ciento en peso, medido por un ensayo de pérdidas por ignición (LOI) de los productos de fibras o escamas.

Las presentes realizaciones son aplicables a un amplio intervalo de composiciones de encolado mientras cada una contenga al menos un IP apropiado para el(los) monómero(s) a usar o al menos precursores para el uno o más IP(s), o al menos un catalizador para la polimerización o al menos precursores adecuados para el catalizador.

Las fibras de refuerzo pueden incluir cualquier tipo de producto de fibras usado para reforzar los polímeros naturales u orgánicos que incluyen hebras o granulados (aglomerados) de fibra cortada, fibras para hilar de fibra cortada, hebras cortadas de tortas enrolladas y fibras para hilar ensambladas, fibras para hilar para pistola, mechas de fibras cortadas o largas, esteras fibrosas no tejidas y telas de fibras tejidas. Las fibras de refuerzo pueden ser de cualquier longitud. Por ejemplo, las fibras de refuerzo pueden ser de al menos 0,15 cm (0,06 pulgadas) de largo hasta longitudes que exceden los 30,48 m (100 pies). Las fibras de refuerzo pueden estar secas, pero pueden contener también hasta 0,5 por ciento en peso de humedad o disolvente. Por ejemplo, las fibras de refuerzo pueden contener menos de 0,3 por ciento en peso de humedad, menos de 0,2 por ciento en peso de humedad o incluso menos de 0,1

por ciento en peso de humedad.

5 En muchas de las realizaciones, las fibras encoladas se hacen y se usan como refuerzos en polímeros formados in situ alrededor de las fibras de refuerzo encoladas. Un sistema útil en la fabricación de fibras de refuerzo encoladas en una forma enrollada se muestra en la Figura 1. Las fibras 4, que incluyen fibras de vidrio o polímero, se forman pasando una forma fundida del vidrio o polímero, etc. a través de orificios o boquillas en la parte inferior de un buje de metal refractario 2 calentado a la temperatura de fibrado del material que se fibra, y se tira hacia abajo de las fibras 4 rápidamente a velocidades que exceden los 152,4-304,8 m/min. (500-1000 pies/min) a más de 3048 m/min (10.000 pies/min) para adelgazar las fibras al diámetro deseado y enfriar rápidamente las fibras 4 con aire a por debajo de su punto de ablandamiento. Se pulveriza una rociada fina de agua u otro fluido de enfriamiento en las fibras para ayudar a enfriarlas y las fibras 2 se ponen entonces en contacto con un aplicador de encolado químico tal como un rodillo de un aplicador de encolado químico 5 donde las superficies de las fibras se recubren con uno de los encolados químicos de las presentes realizaciones, u otro encolado químico. Los encolados químicos pueden estar basados en agua, aunque pueden usarse otros líquidos en lugar de agua que incluyen disolventes orgánicos tales como cetonas, alcoholes que incluyen etanol, metanol, ésteres u otros, caprolactama fundida con o sin un medio acuoso o una combinación de agua y disolventes orgánicos.

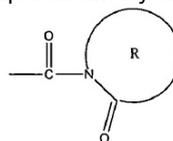
15 Las composiciones de encolado químico pueden incluir un vehículo líquido tal como agua, y o bien uno o más AP que no es isocianato o uno o más precursores de uno o más IP que no es isocianato y puede contener además opcionalmente uno o más ingredientes funcionales distintos. El encolado puede contener uno o más agentes de acoplamiento de silano, uno o más lubricantes para proteger las superficies de las fibras del daño, y uno o más tensioactivos o agentes humectantes, etc. y pueden contener además opcionalmente uno o más formadores de película resinosos para unir los demás ingredientes a las fibras y además para proporcionar una unión de resistencia deseada entre las muchas fibras en una hebra formada por una pluralidad de fibras formadas a partir de un fundido que viene a través de un buje 2 mostrado en la Fig. 1.

20 Las presentes realizaciones son aplicables a un amplio intervalo de composiciones de encolado mientras que cada una contenga al menos un IP que no es isocianato para la poliamida 6 o al menos un precursor para dicho IP. Como una guía adicional, a continuación hay algunas de muchas posibles composiciones de encolado que pueden usarse en las presentes realizaciones.

Composición de cola núm. 1:

Ingrediente	% en peso
Caprolactama silano ^a	12
Formador de película ^b	1,2
Lubricante ^c	1,1
Ácido acético	0,03
Hidróxido de amonio	0,04
Agua desionizada	85,63

30 ^aElección de silanos tales como productos de reacción de acrililoil caprolactama y aminopropiltrióxidosilano, o acrililoil caprolactama y mercaptopropiltrimetoxisilano, o metacrililoil caprolactama y amino/mercaptosilano, o cualquier otro



en donde  representa una

trialcoxisilano que contenga un grupo final especificado por cadena hidrocarbonada cíclica, sustituida o no sustituida, C3 a C12.

35 ^bElección de formadores de película tales como Neoxil 965, Hydroside U-101/201/601 o cualquier otro formador de película con base de epoxi o PU.

^cCombinación de uno o más lubricantes de Emerest 2646, Emerest 2661 y Emery 6717.

Procedimiento

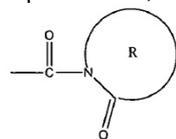
1. Añadir formador de película a 2/3 de agua desionizada y agitar en un tanque de mezcla
2. Añadir caprolactama silano y continuar la agitación

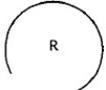
3. Añadir ácido acético como sea necesario y continuar la agitación durante un periodo adecuado de tiempo para asegurar la hidrólisis de silano (30 minutos – 4 horas)
4. Añadir lubricantes y mezclar durante 5 minutos
5. Añadir el resto del agua DI
- 5 6. Añadir hidróxido de amonio como sea necesario para asegurar que el pH objetivo (7-8,5) se alcanza sin afectar a la estabilidad del encolado
7. Grabar el % de sólidos y el pH

Composición de cola núm. 2

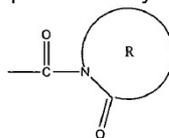
Ingrediente	% en peso
Iniciador para AP Nailon ¹	11
Caprolactama silano ^a	1
Formador de película ^b	4
Lubricante ^c	2
Ácido acético	0,01
Hidróxido de amonio	0,01
Agua desionizada	81,98

- 10 ¹Elección de iniciadores a partir de acetil caprolactama, isoftaloilbiscaprolactama, acriloil caprolactama, metacriloil caprolactama, benzoil caprolactama o cualquier otro iniciador que contenga el grupo final especificado por



en donde  representa una cadena hidrocarbonada cíclica, sustituida o no sustituida, C3 a C12.

- 15 ^aElección de silanos tales como productos de reacción de acriloil caprolactama y aminopropiltriethoxisilano, o acriloil caprolactama y mercaptopropiltrimetoxisilano, o metacriloil caprolactama y amino/mercaptosilano, o cualquier otro



trialcoxisilano que contenga el grupo final especificado por cadena hidrocarbonada cíclica, sustituida o no sustituida, C3 a C12.

en donde  representa una

- ^bElección de formadores de película tales como Neoxil 965, Hydroside U-101/201/601 o cualquier otro formador de película con base de epoxi o PU

- 20 ^cCombinación de uno o más lubricantes de Emerest 2646, Emerest 2661 y Emery 6717

- Procedimiento – Un procedimiento similar al Ejemplo 1 puede seguirse para iniciadores líquidos en donde se añade el iniciador junto con caprolactama silano. Para iniciadores sólidos, la mezcla de formador de película y agua se calienta a 90°C y el iniciador se funde primero antes de la adición a la mezcla de formador de película-agua. Los contenidos se mezclan bien para asegurar la formación de una dispersión estable del iniciador en agua. El silano se añade entonces y el resto del procedimiento se sigue como para el Ejemplo 1.
- 25

Composición de cola núm. 3:

Ingrediente	% en peso
Precursor para el iniciador para AP Nailon ²	8
Aminopropiltriethoxisilano*	1

Formador de película ^b	3
Lubricante ^c	2
Ácido acético	0,01
Hidróxido de amonio	0,01
Agua desionizada	85,98

²Elegido de un grupo que comprende un aminopropiltriétoxissilano, mercaptopropiltrimetoxissilano, acrilolil/metacrilolil caprolactama, benzoato de etilo o cualquier otra molécula precursora que en una etapa secundaria reacciona con otra molécula tal como caprolactama u otras para producir un iniciador en la superficie del vidrio.

5 ^aNo es necesario silano adicional si el precursor es un silano.

^bElección de formadores de película tales como Neoxil 965, Hydroside U-101/201/601 o cualquier otro formador de película con base de epoxi o PU.

^cCombinación de uno o más lubricantes de Emerest 2646, Emerest 2661 y Emery 6717.

10 Procedimiento – Se usa el procedimiento como se describe en el Ejemplo 2. Si se usa aminopropiltriétoxissilano, la hidrólisis es rápida y el ácido acético no es necesario.

15 Las fibras húmedas, recubiertas químicamente, se ponen después en contacto con una polea estriada 7 que recoge todas las fibras 4 del buje 2 en una o más hebras 9. Una segunda polea estriada 8, o bien separada de la primera polea estriada 7, o con la(s) hebra(s) 9 pasando por el lado contrario de la polea 8, o ambas para proporcionar alguna tensión de hebra adicional para una bobinadora 10 situada en el suelo de la sala de formación debajo y separado del buje 2. Las hebras de fibra 9 pueden contener cualquier número de fibras desde unos pocos cientos a más de 6000.

20 En sistemas para fabricar fibras encoladas o hebras de fibras encoladas, enrolladas, continuas, las fibras 4 y las hebras de fibras 9 pueden llevarse a la velocidad deseada mediante una bobinadora, tal como la bobinadora de fibras para hilar 10 que tiene un husillo rotatorio 11 y una cubierta extraíble 12 en la que enrollar un paquete de fibras para hilar 13 que tiene extremos cuadrados 14 y un diámetro externo relativamente regular 15 de un tamaño deseado. Después de completar el paquete de fibras para hilar 13, la bobinadora de fibras para hilar 10 indexa para colocar otro mandril rotatorio 11 en el sitio que contiene una cubierta nueva 12 y la(s) hebra(s) 9, se transfieren manualmente o automáticamente a la cubierta nueva para hacer otro paquete de fibras para hilar 13 sin interrumpir el tirado de la(s) hebra(s) 9. En vez de una bobinadora de fibras para hilar, puede usarse un tipo diferente de bobinadora para tortas enrolladas, bobinas u otras formas de paquetes en este sistema. Después de que los paquetes húmedos se quitan de la bobinadora se secan para eliminar todo o la mayoría del vehículo líquido, para completar cualquier reacción(ones) de acoplamiento y para curar cualquier formador de película en el encolado. Las fibras para hilar o hilos secos se procesan entonces para hacer que los productos de fibra de refuerzo y fibra sin hilar de refuerzo e hilo se usen para tejer telas, para cortar o para usar como están en procesos para fabricar productos y piezas de materiales compuestos de polímero reforzados con fibra.

35 Otros productos de fibras de refuerzo usados para hacer piezas o productos de material compuesto reforzado incluyen fibras encoladas cortadas húmedas y secas y hebras de fibra cortada húmedas y secas. La Figura 2 muestra un sistema usado para fabricar fibras y hebras de fibras encoladas, cortadas, húmedas o secas, u opcionalmente fibras encoladas cortadas húmedas y secas aglomeradas y productos de hebra de fibra cortada encolada. En la Figura 2, las diferentes piezas del sistema se marcan como A, B, C, D y E. La parte A es la parte de formación de fibra del sistema y puede ser igual que el sistema de formación de fibra mostrado en la Figura 1, excepto que en este sistema las fibras o hebras de fibras 9 se llevan alrededor de ruedas de recogida 7 que se alejan de las ruedas de giro 7 en una orientación generalmente horizontal hacia un cortador 16. La parte B es un cortador 16 para separar las fibras y hebras de fibras 9 en longitudes 19 de aproximadamente 0,15 cm (0,06 pulgadas) hasta 12,7 cm (5 pulgadas) de largo o más largas. Longitudes de fibra ejemplares incluyen 0,32 cm (0,125 pulgadas), 0,64 cm (0,25 pulgadas), aproximadamente 1,27 cm (0,5 pulgadas), 1,91 cm (0,75 pulgadas), 2,54 cm (1 pulgada), 3,18 cm (1,25 pulgadas) y 3,81 cm (1,5 pulgadas).

45 El cortador 16 mostrado en la Figura 2 está comprendido por un rodillo guía 17, un rodillo de apoyo 20 con un rodillo de arrastre 19 que marcha contra él y fibras o hebras de fibra 9 en la superficie del rodillo de apoyo. Un rodillo de cuchilla o de corte 21 puesto para provocar que una pluralidad de cuchillas montadas en el rodillo de cuchilla 21 presionen contra las fibras o hebras de fibra 9 en una superficie elastomérica del rodillo de apoyo 20, penetrando la superficie elastomérica a alguna profundidad da por resultado la producción de las longitudes deseadas de fibras o hebras de fibras encoladas, húmedas, 9. Otros componentes incluyen elementos para iniciar una nueva fibra o una nueva hebra de fibra en el cortador 16 sin interrumpir las fibras o hebras de fibra 9 en marcha y comprenden un

rodillo acelerador 22, un sensor 22A para iniciar el rodillo acelerador y un manipulador de hebra 18 para llevar a la nueva hebra al mordisco entre el rodillo de apoyo 20 y el rodillo de arrastre 19 una vez que la nueva fibra o hebra de fibra está yendo a la velocidad deseada.

5 Las fibras y/o hebras de fibra cortadas 19 se recogen por ejemplo, en una cinta transportadora o transportador vibrador y puede o bien empaquetarse en húmedo, usarse húmedo cerca de ahí, o procesarse más. La parte D es una parte de secado del sistema. Una opción es alimentar las fibras cortadas húmedas en una secadora como una secadora de lecho fluido vibradora 28, montada en una pluralidad de muelles 32, y equipada con uno o más vibradores 30. Las fibras y/o hebras de fibra cortadas, húmedas, se alimentan en un lecho perforado que tiene agujeros en él de un tamaño tal que las fibras y/o hebras de fibra no caerán a su través, especialmente mientras está fluyendo aire caliente hacia arriba a través de los agujeros y en la capa vibradora, normalmente suspendida, de fibras y/o hebras de fibra cortadas para eliminar el vehículo líquido, completar cualquier reacción(ones) de acoplamiento y curar cualquier formador de película que esté en la superficie de las fibras. El aire húmedo caliente se expulsa a través de una chimenea 35, y una cobertura superior 26 contiene las fibras y hebras de fibra en la secadora 28.

15 La parte E es una parte de clasificación y empaquetado opcional del sistema. Las fibras y/o hebras de fibra cortadas secas, calientes 48 pueden fluir opcionalmente en y a través de un clasificador de tamaño 40 que contiene dos o más cribas 41 y 42 para eliminar cualquier material demasiado grande o demasiado pequeño (pelusa) del producto deseado, descartando el material eliminado a través de un conducto 44, y para enfriar las fibras y/o hebras de fibra de refuerzo, cortadas, antes de empaquetarse en paquetes 45.

20 La parte C del sistema es opcional. Cuando se desea producir granulados o aglomerados de las fibras y/o hebras de fibra cortadas 19, los últimos se alimentan en un aglomerador/granulador 24 opcional que aglomerará una pluralidad de las fibras y/o hebras de fibra cortadas 19 en granulados o aglomerados con forma de pelota de futbol separados y densificará los granulados y/o aglomerados con forma de pelota de futbol 26 antes de alimentarlos al secador 28. Opcionalmente, los granulados y/o aglomerados con forma de pelota de futbol 26 densificados pueden empaquetarse en húmedo para el traslado o uso en la instalación.

25 Algunas de las fibras y/o hebras de fibra de refuerzo, encoladas, particularmente las que usan dos o más precursores para el AP que no es isocianato pueden usar una aplicación de encolado de dos etapas que usa composiciones de cola diferentes en las dos etapas de encolado. Un sistema para el uso junto con un sistema para hacer las primeras fibras encoladas, que incluye los sistemas mostrados en las Figuras 1 y 2, para hacer dichas fibras y/o hebras de fibra encoladas duales se muestra en la Figura 3. Aquí fibras encoladas húmedas 9 encoladas con una composición de encolado de las presentes realizaciones, tales como las que vienen de los sistemas mostrados en las Figuras 1 y 2, se unen y tuercen con el rodillo de giro 7 rotatorio en un eje 54, después opcionalmente en un segundo rodillo 58 rotatorio en un eje 60 y a través de un secador 61 para eliminar opcionalmente al menos algo del líquido del primer encolado, y/o para gelificar el primer encolado, y después otros rodillos 64 sumergidos en un diferente encolado en un recipiente 62. La(s) fibra(s) y/o hebras de fibra 65 recubierta(s) con la segunda composición de encolado se sacan del recipiente 62 mediante una bobinadora o cortadora 67. A partir de este punto las fibras encoladas enrolladas o cortadas pueden usarse, empaquetarse húmedas o hacerse granulados, aglomerarse y usarse o empaquetarse o secarse, opcionalmente clasificadas, y empaquetarse como se describe anteriormente en la descripción de las Figs. 1 y 2.

30 Otros productos de fibras de refuerzo incluyen esteras no tejidas fibrosas y telas de fibra tejida que usan o fibras de refuerzo encoladas de las presentes realizaciones hechas en los sistemas descritos anteriormente, u otras fibras de refuerzo que se encolan con las composiciones de encolado de las presentes realizaciones durante la fabricación de las esteras no tejidas y telas. Los sistemas de tejido pueden usarse para tejer telas de las presentes realizaciones y sistemas de formación de esteras húmedas o secas pueden usarse para hacer las esteras fibrosas no tejidas de refuerzo. Los sistemas secos pueden incluir sistemas de estera de hebra cortada y sistemas de estera de hebra de fibra continua. Pueden usarse estos y otros sistemas de estera de formación seca.

35 La Fig. 4 es un esquema de un sistema formador en húmedo para hacer esteras no tejidas multi-capa excepto que contiene un sistema de preparación de existencias segundo opcional. Las fibras encoladas, o fibras y/o hebras de fibras de refuerzo, particuladas o ambas 105 se alimentan, por ejemplo, de forma continua, aunque también puede usarse la preparación tipo por cargas, en un despulpador 101 que contiene líquido de formación que fluye en una tubería de regreso 107. La mezcla tiene lugar en el despulpador 101 con un agitador 103 para formar una lechada relativamente concentrada que sale del despulpador 101 a través de una tubería 109 y a una bomba 111 que bombea la lechada concentrada en un tanque colector 113. El líquido de formación se distribuye a la tubería 107 mediante la bomba 125, que bombea el líquido de formación que viene de una tubería 123 y un tanque de desaireado 121. La lechada concentrada se mide fuera del tanque colector 113 mediante una bomba 115 y una válvula de flujo variable 114 donde la lechada concentrada se diluye sustancialmente con el líquido de formación que viene a través de la tubería 126 a una bomba de formación 127. La lechada diluida sustancialmente que tiene, por ejemplo, una concentración de sólidos de menos de 0,04 por ciento, fluye a través de la tubería 116 a un colector de distribución 112 en una caja de formación 117.

60 La lechada fluye hacia una cinta de formación permeable en movimiento 20 donde las fibras y cualquier particulado

en las lechadas se forman en una red no tejida, húmeda mientras el agua de formación fluye a través de la cinta de formación como líquido de formación de regreso 119 y al tanque de des-aireado 121. Un montaje de tubo de succión final 129 bajo la cinta de formación 120 cerca de donde la red húmeda se saca de la cinta de formación 120 elimina el exceso de líquido de formación de la red húmeda y lo devuelve a través de la tubería 132 al tanque de des-aireado 121. La red húmeda se transfiere entonces a una segunda cinta permeable en movimiento 130 que lleva la red húmeda bajo un aplicador 135 tal como un aplicador en cortina, donde un encolado con o sin un aglutinante se aplica en una sección de aplicación 131. El exceso de encolado y/o aglutinante se elimina de la red o estera fibrosa, húmeda, con los montajes de tubo de succión 139 y 141 para reducir el nivel de encolado y/o aglutinante en la red húmeda al nivel deseado. La red recubierta se transfiere entonces a una cinta de horno 142 y pasa a través de un horno 157 donde la estera se seca y cualquier resina(s) de formación de película en el encolado y/o aglutinante se cura(n). La estera seca 158 puede entonces enrollarse en un rodillo 159 para el empaquetado o uso próximo.

Las fibras en las esteras que contienen un aglutinante adicional se unen con un aglutinante resinoso, aunque la estera no tejida no necesite contener ningún aglutinante distinto del formador de película opcional en el encolado. El aglutinante puede ser una mezcla acuosa de agua y una o más resinas o polímeros y otros aditivos en una disolución, emulsión o látex. El encolado, aglutinante o combinación se prepara añadiendo uno o más ingredientes 151 con un líquido 152 tal como agua, a un tanque de mezcla 147 que contiene un agitador 149. El exceso de aglutinante, encolado o mezcla eliminado de la red húmeda con cajas de succión 139 y 141 puede añadirse también al tanque de mezcla 147 por medio de la tubería de regreso 143. El encolado mezclado, aglutinante o mezcla de los dos se bombea entonces con la bomba 153 a un tanque colector 145 para suministrar a una bomba de aplicador 146 que mide el encolado, aglutinante o mezcla de los dos a la velocidad deseada usando la válvula variable 144 al aplicador 135.

En ciertas realizaciones, puede añadirse un segundo encolado a las fibras en una estera no tejida o en una tela tejida. La Figura 5 muestra otro sistema útil en la adición de una o dos composiciones de encolado a las fibras de refuerzo en una estera no tejida o una tela tejida. Este sistema puede usarse como una alternativa a la aplicación de encolado descrita anteriormente en la descripción de la Figura 4, o además de ese sistema para añadir una segunda composición de encolado después de que el primer encolado se ha secado en las fibras en la estera no tejida. Para telas tejidas, el sistema de la Figura 5 puede usarse para añadir una o dos composiciones de encolado diferentes a la tela tejida cuando la tela sale del telar, o en una etapa separada.

Cuando se usa con el proceso en húmedo en la Figura 4, una cadena/pantalla secadora 204 lleva la estera no tejida caliente, de húmeda a seca 201 a través del secador 200 operado por una polea posterior 206 montada en el eje 208. La estera seca, caliente 203 que sale del secador pueden entonces enrollarse en rodillos 220 en un mandril 218 soportado por brazos 219 de cualquier tipo de bobinadora, por ejemplo, una bobinadora de indexado. Otros rodillos 212, 216 y al menos un rodillo acumulador móvil 214 proporcionan suficiente margen para permitir que la bobinadora descargue la estera, cambiar un rodillo acabado 220 de posición y un mandril nuevo en posición de enrollado para comenzar a enrollar un nuevo rodillo 220. Las esteras no tejidas pueden estar hechas también mediante un proceso en seco, e incluyen esteras de fibra cortada seca y esteras de filamento continuo.

Pueden usarse numerosos métodos para producir fibras secas con dos etapas de encolado separadas por una o dos etapas de secado. Un método ejemplar usa el proceso mostrado en la Figura 2. Un primer encolado se aplica con el aplicador de encolado 6 mostrado. El encolado contiene o un IP, un(os) precursor(es) para un IP, un(os) catalizador(es) apropiado(s) o un(os) precursor(es) para el(los) catalizador(es) como se describe anteriormente. Después de cortar en el cortador 16 y secar en el secador 28, las fibras cortadas secas salen en un segundo transportador de cinta o cadena como 19 y pasan bajo una o más cabezas de pulverizado donde se aplica un segundo encolado, entonces las fibras encoladas por segunda vez pasan a un segundo secador como el secador 28 y después de salir del segundo secador las fibras secas caen al clasificador 40, etc. Si el primer encolado aplicado contiene uno o más IP(s), o precursores de ellos, entonces la segunda cola contiene un catalizador apropiado, o precursor(es) apropiado(s) de uno o más catalizadores y viceversa.

Otro método de encolado en dos etapas comprende aplicar el primer encolado con el aplicador de encolado 6 (Fig. 2) y después aplicar un segundo encolado usando el tanque de inmersión 62 mostrado en la Fig. 3, y después de cortar o enrollar en el cortador o bobinadora 67, las fibras enrolladas o cortadas se secan, o como se muestra en la Fig. 2 cuando las fibras se cortan, o en un horno cuando se enrollan.

Un método aún adicional implica encolar las fibras como se muestra en cualquiera de los procesos mostrados en las Figs. 2 y 3, y después aplicar el segundo encolado como un ingrediente en el aglutinante aplicado a una red húmeda como se muestra en 35 en la Fig. 4, o con los chorros de pulverizado 27 y 27' mostrados en la Fig. 5.

Las esteras fibrosas tejidas o no tejidas pueden ser muy permeables debido a los muchos poros relativamente grandes en la superficie y a lo largo de las esteras. La permeabilidad de estas esteras está en el intervalo de $2,53 \times 10^{-5}$ a $7,6199 \times 10^{-4}$ (50 a 1500). Por ejemplo, la permeabilidad de las esteras puede estar en el intervalo de $8,889 \times 10^{-5}$ a $1,15 \times 10^{-3}$ o $1,015 \times 10^{-4}$ a $4,063 \times 10^{-4}$ metros cúbicos por segundo por centímetro cuadrado (175 a 1000 o 200 a 800 pies cúbicos por minuto por pie cuadrado) (método de ensayo ASTM D737).

En referencia a la Fig. 5, los ejemplos donde la superficie inferior de la estera no tejida, malla tejida o no tejida y/o

tela tejida 203, que sale de un horno 200 como la etapa final en el proceso de fabricación de dichos materiales fibrosos, pueden estar recubiertos con una composición de cola, tal como usando un aplicador de rodillo sobre rodillo 223. En un aplicador de rodillo sobre rodillo 223 un primer rodillo 225 gira en un bastidor 222 que contiene la cola líquida 224, donde el líquido puede ser por ejemplo, un medio acuoso, y recoge una capa de la cola 224 en la superficie del rodillo 225 y transfiere la capa de cola 224 a un segundo rodillo de recubrimiento 226. El rodillo de recubrimiento 226 "besa" el lado posterior de la estera o tela 203 transfiriendo la cola a las fibras, y opcionalmente fibras recubiertas con aglutinante, en la estera o tela. La cantidad de cola aplicada a la estera o tela puede controlarse ajustando la concentración de la cola 224 y controlando la cantidad de cola líquida recogida por el primer rodillo 225. La cola rápidamente se mueve a través de la estera o tela mediante el deseo de la cola por humedecer las fibras, y después calentando con uno o más calentadores 233 tales como calentador de aire caliente, expulsa el agua o disolvente en el encolado, dejando el AP que no es isocianato en las fibras o el aglutinante curado recubriendo las fibras. La penetración del tensioactivo en la estera o tela a la superficie contraria se completa variando la concentración de uno o más IP que no es isocianato en la cola 224, la cantidad de cola aplicada a la estera o tela 203, la temperatura del aire caliente en el uno o más secadores 233, y la velocidad de la polea posterior 206.

Si se desea más cola o cola adicional en la estera o tela de la que se aplica con el aplicador 223, pueden usarse uno o más dispositivos de recubrimiento 227 adicionales, o en lugar del aplicador 223 o además del aplicador 223. Por ejemplo, pueden usarse uno o más aplicadores de chorro de pulverizado 227 comprendidos por un colector 28 y boquillas de chorro 30 espaciadas lejos. Las boquillas de chorro que forman una aspersion o atomizan la cola 224 también pueden usarse. Este sistema puede usarse además para aplicar una cola que contiene uno o más precursores para el IP que no es isocianato a la estera o tela 203.

En las realizaciones donde las fibras en la estera o tela 203 tienen una segunda cola que contiene un IP de compuesto que no es isocianato diferente o precursor para él que se aplica antes del secado final, un segundo conjunto de aplicadores de cola 227" se muestran seguidos por uno o más secadores secundarios 234. Los secadores 233 y 234 pueden ponerse adyacentes a ambas superficies de la estera o tela 203 si se desea. Los secadores pueden ser de cualquier tipo adecuado, tales como calentadores de aire forzado caliente, calentadores de combustión de superficie o calentadores infrarrojos. En los casos donde la transferencia de cola no importa, no es necesario que la estera o tela esté completamente seca antes de enrollarla en el rodillo 220, o antes de apilar las sábanas de la estera o tela. Donde es beneficioso aplicar cola 224 a la parte superior de la estera o tela 203, el equipo de aplicación se dispone para recubrir ese lado en vez del lado inferior, usando por ejemplo, aplicadores de pulverizado por chorro 227, 227".

Cuando se usan los precursores para los IP(s), los compuestos precursores pueden retener su identidad durante la formación del encolado, aplicación en las fibras y/o escamas y durante el secado. Todos los precursores pueden no estar en la misma composición de cola – aproximadamente la mitad de los precursores están en la composición de encolado y la otra o la mitad se suministran o con el monómero durante el proceso de fabricación del material compuesto o están en un encolado aplicado en una etapa de proceso de encolado adicional para formar los IP(s) en las fibras y/o escamas antes del proceso de fabricación de material compuesto reforzado. Esto se ilustra en los siguientes tres ejemplos.

Ejemplo 1

Una formulación de encolado que comprende de 1-10% en peso, en base al peso de la composición de encolado, de aminopropiltriethoxisilano, una cantidad molar equivalente de acrilol caprolactama, 5% en peso de formador de película epoxi Neoxil 965 y 0,1-2% en peso de un lubricante, por ejemplo un lubricante catiónico tal como cualquiera de Emery 6717, Emerest 2646 o 2661, se mezclan con agua para formar una mezcla acuosa. El encolado se aplica en fibras de vidrio usando un proceso como se describe anteriormente para la Fig. 1 y las fibras de vidrio recubiertas se recogen o en forma de fibras para hilar o hebras cortadas. Las fibras de vidrio encoladas se secan usando secado dieléctrico (microondas) o de convección. Durante el proceso de secado el aminosilano y la acrilol caprolactama experimentan una reacción de adición de Michael para formar un IP in situ en la superficie de las fibras de vidrio. El IP es capaz de polimerizar caprolactama para formar Nailon 6 en presencia de un catalizador. De forma alternativa, puede usarse mercaptopropiltrimetoxisilano en vez del aminosilano. Otras aminas o tioles pueden usarse también. Además, de forma alternativa, puede usarse metacrilol caprolactama en vez de acrilol caprolactama.

Ejemplo 2

Este ejemplo es similar al ejemplo 1, pero en este caso, el segundo precursor, específicamente acrilol/metacrilol caprolactama no se añade a la formulación de encolado primaria. Una aplicación de encolado secundaria se usa o antes o después de secar las fibras de vidrio como se describe anteriormente. En la aplicación de encolado secundaria, el segundo precursor se aplica y el IP se forma entonces por adición de Michael como se describe anteriormente.

Ejemplo 3

Este ejemplo es similar al Ejemplo 2, pero después de que se aplica el primer precursor a las fibras de vidrio, las

5 fibras de vidrio encoladas se recogen en forma de hebras cortadas húmedas. Las hebras de fibra de vidrio cortadas encoladas, húmedas, se procesan entonces en un proceso húmedo como se describe anteriormente para formar una estera de fibra de vidrio no tejida. Durante la etapa de aplicación de aglutinante del proceso no tejido, el segundo precursor se aplica en o de forma separada del aglutinante. Al secar la estera, el IP se forma mediante la adición de Michael. El segundo precursor puede aplicarse también mediante un proceso de pulverizado secundario a la estera de fibra seca, caliente, al final del secador de estera como se describe anteriormente.

Ejemplo 4

10 Las fibras de vidrio se encolan con un precursor de IP usando el proceso descrito en el Ejemplo 1 anterior. El precursor puede elegirse de una variedad de compuestos que incluyen aceptores/dadores de Michael, ésteres, lactamas, etc. Ejemplos específicos incluyen amino/mercaptosilanos, otras aminas/tioles, ésteres tales como benzoato de etilo, etc. El segundo precursor de IP se suministra después durante el proceso de fabricación del material compuesto. Por ejemplo, fibras de vidrio encoladas con aminopropiltriethoxisilano en forma de una tela tejida o estera no tejida se colocan en un molde para el proceso RTM. El monómero de caprolactama junto con un catalizador se inyecta en el molde. El segundo precursor, tal como acrilolil/metacrilolil caprolactama se suministra
15 junto con la mezcla de monómero-catalizador. El IP se forma in situ en el molde y posteriormente se forma polímero de Nailon 6.

En una realización modificada, las fibras de vidrio se encolan con benzoato de etilo y se procesan de forma similar al ejemplo anterior. En este caso, el monómero de caprolactama en sí mismo actúa como el segundo precursor de IP y el IP de benzoil caprolactama se forma in situ en el molde en presencia de catalizador de caprolactama sódica.

20 Otras realizaciones específicas se proporcionan a continuación en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 5

25 Se alimentan escamas/granulados de monómero de caprolactama a una extrusora de compuesto de moldeo donde se calienta y se funde en las primeras una o dos zonas a 80°C a 120°C. O bien mezclados con los granulados de caprolactama o añadidos parcialmente camino abajo de la extrusora están el AP de N-acetil caprolactama en una cantidad de 6 moles del AP por mol de caprolactama y un catalizador, bromuro de magnesio-caprolactama en una cantidad de 1 mol del catalizador por kilogramo de caprolactama. Como la polimerización comienza en la extrusora, este es un método de extrusión reactiva. El extrusado se usa entonces como alimentación para un sistema de moldeo por inyección reactiva o como cargas para el moldeo BMC para hacer piezas o productos de Nailon 6 sin reforzar que tienen buenas propiedades y rendimiento.

30 Ejemplo 6

Este ejemplo es una modificación del Ejemplo 5 en que las fibras de refuerzo, las fibras de vidrio E que tienen una longitud de 5 mm a 40 mm y un diámetro promedio en el intervalo de 8 µm (micras) a 20 µm (micras) se añadieron a la mezcla fundida parcialmente camino abajo de la extrusora en una cantidad en el intervalo de 20 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, en base al peso de las piezas moldeadas, para producir una alimentación para el moldeo en un sistema de moldeo por inyección reactivo que usa moldes precalentados y/o extraíbles.

35 El extrusado puede usarse también en un sistema BMC para hacer piezas y productos de Nailon 6 reforzado con fibras que tienen excelentes propiedades y rendimiento. En cualquier sistema de moldeo, los moldes precalentados empiezan polimerizando el(los) monómero(s) que están contra la superficie del molde calentado y en la carcasa externa de la figura formada. Los moldes pueden transportarse entonces a una prensa para polimerizar bajo presión y la temperatura deseada. La forma deseada se desmolda o después de que ha tenido lugar suficiente polimerización de forma que la figura desmoldada es estable, o después de que al menos el 90 por ciento del(de los) monómero(s) se ha(n) polimerizado. En la opción del desmoldado temprano, la forma desmoldada se mantiene en un medio de al menos 130°C a 190°C hasta que al menos el 90 por ciento de la polimerización se completa. Algunas ventajas de este método son que la cabeza de mezcla no tiene que limpiarse muy a menudo y muchas clases diferentes de piezas y/o productos de Nailon 6 termoplástico reforzado pueden hacerse usando este método.

Ejemplo 7

40 Este ejemplo es una modificación del Ejemplo 6 en que las fibras de refuerzo, las fibras de vidrio E que tienen una longitud de 5 mm a 40 mm y un diámetro promedio en el intervalo de 8 µm (micras) a 20 µm (micras), y que tienen el IP o precursor(es) del IP en la superficie de las fibras hechas con cualquiera de los sistemas mostrados en las Figs. 1, 2 y 3 y descritas anteriormente, que incluyen las características opcionales o alternativas, se añadieron a la mezcla fundida parcialmente camino abajo de la extrusora en una cantidad en el intervalo de 20 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, en base al peso de las piezas moldeadas, para producir una alimentación para el moldeo en un sistema de moldeo por inyección reactivo o en un sistema BMC para hacer piezas y productos de Nailon 6 reforzado con fibra que tienen excelentes propiedades y rendimiento. En este ejemplo no fue necesario añadir el compuesto AP a la extrusora porque venía con las fibras. Esto tuvo el efecto de comenzar el proceso de polimerización en la extrusora.

Ejemplo 8

Las fibras de vidrio (vidrio E) que tienen un diámetro de 8 a 20 μm (micras) se encolan con una composición de cola de 10 a 90 por ciento en peso de agua, 1 a 5 por ciento en peso de un lubricante para composiciones de encolado de fibra de vidrio, y 1 a 30 por ciento en peso de precursor de amino/mercaptosilano que usa el sistema mostrado en la Figura 1 para hacer producto de fibras para hilar para pistola. La cantidad de amino/mercaptosilano en las fibras secas ascendió a 0,5 a 5 por ciento en peso, en base al peso seco de las fibras de vidrio encoladas. Se hizo una preforma usando un proceso de fibra para hilar para pistola para hacer preformas. La preforma se precalentó a 80°C a 160°C y se colocó en un molde RTM calentado a 140°C a 180°C. Una mezcla líquida caliente a 80°C a 140°C de caprolactama que contiene 4 a 10 milimoles de catalizador de MgBr y 0,5 a 5 por ciento en peso de iniciador/precursor de acriloil/metacriloil caprolactama se inyectó entonces en el molde impregnando la preforma de fibra después de lo que el silano reaccionó in situ con el iniciador/precursor de acriloil/metacriloil caprolactama para formar un iniciador unido a la superficie de las fibras de vidrio por medio de enlaces Si-O-Si. La caprolactama y el catalizador reaccionaron in situ formando un iniciador unido para polimerizar la caprolactama a una temperatura en el intervalo de 140°C a 180°C para producir piezas de material compuesto de poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio que tienen buenas propiedades y rendimiento. La cantidad de fibras de vidrio encoladas en las piezas hechas de esta manera oscilaron de 30 por ciento en peso a 90 por ciento en peso. Otros compuestos de IP que no son isocianato pueden usarse en la cola del Ejemplo 1 en vez de IP de amino/mercaptosilano.

Cualquiera de los diferentes tipos de productos de fibra de refuerzo encolados de las presentes realizaciones que requieren solo una aplicación de cola de fibra puede hacerse usando la composición de cola del Ejemplo 5 y cualquiera de los procesos descritos anteriormente para hacer productos de fibra encolada. El lubricante no es un ingrediente esencial en la composición de cola del Ejemplo 5, pero es esencial para el óptimo rendimiento de la resistencia para la mayoría de los productos de materiales compuestos reforzados con fibra. Además, el encolado puede contener también uno o más agentes humectantes o tensioactivos y/o uno o más formadores de película.

Ejemplo 9

Las fibras de vidrio (vidrio E) que tienen un diámetro promedio de 8 a 20 μm (micras) se encolaron con una composición de cola que contenía 10 a 90 por ciento en peso de agua, 1 a 20 por ciento en peso de éster de benzoato de etilo y 0,1 a 5 por ciento en peso de un lubricante usado en composiciones de encolado de fibra de vidrio en un sistema como se muestra en las Figs. 4 y 5 para hacer una estera de fibra de vidrio no tejida que contiene 0,5 a 5 por ciento en peso de sólidos de encolado en las superficies de las fibras en la estera no tejida. Las preformas se fabricaron a partir de esta estera no tejida, se precalentaron a 80°C a 160°C y se colocaron en un molde en una máquina VARTM, el molde se calentó a 140°C a 180°C. El molde y la preforma se evacuaron a una presión parcial de 34,47 a 137,86 kPa (5 a 20 psi manométrica) y una mezcla líquida de caprolactama y un exceso, 0,5 a 5 por ciento en peso de catalizador de MgBr-caprolactama, calentada a una temperatura de 80°C a 140°C se bombeó/entró en el molde parcialmente evacuado para impregnar la preforma caliente, rodear las fibras y llenar el molde caliente después de lo cual una reacción in situ del éster de benzoato de etilo con la caprolactama en presencia del catalizador generó la polimerización de iniciación por benzoil caprolactama de la caprolactama produciendo una parte compuesta, Nailon 6, de poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio que tiene buenas propiedades y rendimiento. La cantidad de fibras de vidrio encoladas en las piezas hechas de esta manera osciló de 30 por ciento en peso a 90 por ciento en peso. Un exceso de catalizador puede usarse para realizar tanto las reacciones in situ que forman el AP como la polimerización de la caprolactama. El nivel de exceso se dicta por la cantidad de éster presente en el vidrio como parte de los sólidos de encolado. Puede usarse del 5 al 20 por ciento de catalizador (base molar con respecto a la caprolactama) para sintetizar el iniciador de benzoil caprolactama in situ.

Pueden usarse otros compuestos de IP de éster que no son isocianato en la cola del Ejemplo 1 en vez de AP de éster de benzoato de etilo, incluyendo ésteres mono y multifuncionales de ácidos alifáticos tales como acético, butírico, hexanoico, succínico, adípico, cítrico, poliacrílico y polimetacrílico, como ejemplos específicos y ejemplos específicos de ácido incluyen acetato de etilo y adipato de dietilo. Un ejemplo de ésteres aromáticos incluye ftalato de dietilo.

Cualquiera de los diferentes tipos de productos de fibra de refuerzo encolados de la presente realización que requiere solo una aplicación de cola de fibra puede hacerse usando la composición de cola del Ejemplo 5 y cualquiera de los procesos descritos anteriormente para hacer productos de fibra encolada. El lubricante no es un ingrediente esencial en la composición de cola del Ejemplo 5, pero es esencial para el óptimo rendimiento de la resistencia para la mayoría de productos materiales compuestos reforzados con fibra. Además, el encolado puede contener también uno o más agentes humectantes o tensioactivos y/o uno o más formadores de película.

Ejemplo 10

En referencia a la Figura 6, hebras de fibra de vidrio E, secas, continuas, 310, las fibras de vidrio en las hebras 310 que se han encolado anteriormente con una composición de encolado que comprende una cantidad de amino-mercaptosilano en el intervalo adecuado descrito anteriormente y una cantidad de uno o más lubricantes de fibra de vidrio usados en encolados de fibra de vidrio, se sacan de una pluralidad de paquetes de fibras para hilar en

bastidores (no mostrados) mediante los rodillos de arrastre 332, 334 en el sistema. Las fibras de vidrio en este ejemplo son fibras de vidrio E que tienen un diámetro promedio de 20 µm (micras). Las hebras de fibra de vidrio 310 se sacan sobre un rodillo guía multi-ranurado 312 soportado por un eje de giro libre 314 con una o más hebras 310 que están en cada ranura para estirar las hebras 310 en una disposición horizontal 316 adecuada para la impregnación con una mezcla de monómero-catalizador. El conjunto de hebras 316 se pasa entonces por encima de la parte superior de un rodillo multi-ranurado 318 similar o parecido al rodillo multi-ranurado 314, también soportado por un eje de giro libre 320 y después el conjunto de hebras 316 se lleva a un recipiente 321. Opcionalmente el conjunto de hebras de fibra 316 puede precalentarse pasando a través de un horno 319 opcional para precalentar las fibras a al menos 100°C o más, hasta una temperatura en el intervalo de 120°C a 190°C antes de entrar en el recipiente 321. El recipiente 321 se calienta opcionalmente y recibe una mezcla de monómero 322 que puede precalentarse a al menos 100°C o más, hasta una temperatura en el intervalo de 120°C a 140-190°C antes de entrar en el recipiente 21. La mezcla de monómero 322A comprende monómero de caprolactama, catalizador de bromuro de magnesio-caprolactama e iniciador/precursor de acrilolil/metacrilolil caprolactama descritos anteriormente.

La temperatura de la mezcla de monómero 322A en el recipiente 321 se mantiene o se calienta más en el recipiente 321 con un medio de calentamiento a la temperatura de al menos 100°C y hasta 130°C a 140-190°C. El silano reaccionará in situ con la acrilolil/metacrilolil caprolactama para producir un iniciador para la unión a las superficies de fibra de vidrio como se describe en el Ejemplo 4. La acrilolil/metacrilolil caprolactama puede iniciar la polimerización de caprolactama por sí misma, así que debe tenerse cuidado de evitar la polimerización prematura antes del contacto con las fibras. La mezcla de monómero caliente de muy baja viscosidad resultante 322 impregnará rápidamente las hebras 310 y recubrirá las fibras en las hebras 310 con la mezcla de monómero 322A para formar hebras de fibra al menos parcialmente recubiertas 323 que pueden llevarse contra una o más barras 324 en el recipiente de mezcla de monómero 322A para extender las fibras en las hebras de fibra parcialmente recubiertas 323 y para producir las hebras de fibra totalmente recubiertas 325. Las hebras de fibra totalmente recubiertas 325 se sacan entonces de la mezcla de monómero caliente 322A llevándolas a una barra 326 después de lo cual se llevan a y a través de un molde 328 que tiene un perfil de túnel según el perfil de sección transversal deseada de la parte o producto moldeado. Al menos una sección de longitud corriente arriba 328 A del molde 328 se mantiene a una temperatura en el intervalo de 150 a 190°C y es suficientemente larga para que las condiciones en al menos una parte exterior del perfil que comprende una pluralidad de las hebras de fibra totalmente recubiertas 325 alcance una terminación de una polimerización de apertura de anillo aniónica de la caprolactama en 4 a 10 minutos.

Un producto intermedio de Nailon-6 reforzado con vidrio resultante 330 se saca entonces del molde 328 con rodillos de arrastre que se mueven en direcciones opuestas 332 y 334 montados en ejes 333 y 336 respectivamente. Los rodillos de arrastre dirigidos 332, 334 proporcionan la fuerza de arrastre para el proceso entero. Opcionalmente, una sección de longitud final 329 del molde 328 puede enfriarse a una temperatura tal que una parte exterior del producto intermedio 330 tenga superficies más rígidas por las que tengan que tirar en contra los rodillos de arrastre dirigidos 332, 334. El producto intermedio 330 se corta entonces en longitudes deseadas usando una hoja de sierra rotatoria 338 montada en un eje dirigido 337, o con otros dispositivos de corte, para formar piezas o productos de Nailon-6 reforzado con fibras 339. Si fuera necesario, o se deseara, las piezas y/o productos 339 pueden procesarse adicionalmente en un horno (no se muestra) para completar la polimerización de cualquier mezcla de monómeros en la parte interior del producto 339, y/o en una cámara de enfriamiento (no se muestra) para enfriar el producto 339 a una temperatura deseada. De forma alternativa, el corte del producto intermedio 330, tal como con la hoja de sierra rotatoria de corte 338, puede realizarse después de las etapas de calentamiento y/o enfriamiento finales.

Por consiguiente, cualquier forma y longitud del perfil hecho usando el proceso de pultrusión puede usarse para hacer piezas y/o productos de Nailon 6 termoplásticos reforzados con fibra en que al menos el 90 por ciento del monómero precursor se polimeriza en el proceso de pultrusión.

Ejemplo 11

Las realizaciones también incluyen métodos de enrollado de filamento modificados para hacer productos materiales compuestos termoplásticos reforzados. La Figura 7, muestra una vista esquemática frontal de un sistema de enrollado de filamentos modificado para practicar las presentes realizaciones. Hebras y/o tiras de fibra de vidrio E secas, continuas de malla tejida o no tejida de vidrio E, estera y/o tela no tejida 440 se sacan de una pluralidad de paquetes de fibra para hilar en bastidores (no se muestran) y/o de rodillos soportados en mandriles rotatorios (no se muestran) mediante el rodillo de arrastre 462 en el sistema, un mandril rotatorio 462, que forma piezas o producto de Nailon 6 reforzado con fibra 466, que se describe en más detalle más tarde. Las fibras de vidrio en las hebras y/o tiras 440 pueden encolarse previamente, o unirse, con una composición de encolado o aglutinante que comprende una cantidad de benzoato de etilo, o éster similar como un precursor para un AP para caprolactama, en el intervalo adecuado descrito anteriormente, y una cantidad de uno o más lubricantes de fibra de vidrio usados en composiciones de encolado de fibra de vidrio.

Las fibras de vidrio en este ejemplo son fibras de vidrio E que tienen un diámetro promedio en el intervalo de 8 a 23 µm (micras). Las fibras para hilar o hebras/tira(s) de fibra de vidrio 440 se llevan sobre un rodillo guía multi-ranurado 442 soportado en un eje de giro libre 444 con una o más hebras/tiras 440 que están en cada ranura del rodillo ranurado 442 para extender las hebras/tiras 440 en una disposición horizontal 446 adecuada para la impregnación con una mezcla de monómero-catalizador. El conjunto de hebras 446 se pasa entonces sobre la parte superior de

otro rodillo multi-ranurado 448 similar o como el rodillo multi-ranurado 444, también soportado por un eje de giro libre 449 y después el conjunto de hebras 446 se lleva a un recipiente 453. Opcionalmente el conjunto de hebras de fibra 446 puede precalentarse pasando a través de un horno opcional 450 para precalentar las fibras a al menos 100°C o más, hasta 170-200°C para producir fibras/tira(s) de vidrio calientes 451, antes de entrar al recipiente 453.

5 El recipiente 453 se calienta opcionalmente y contiene una mezcla de monómero que comprende una mezcla de caprolactama y un exceso de un catalizador que reaccionará in situ con el AP en las superficies de las fibras de vidrio para formar AP de benzoil caprolactama para iniciar la polimerización de la caprolactama a Nailon 6. Esta mezcla de monómero/catalizador 455 puede precalentarse antes de entrar al recipiente 453, y mantenerse a la temperatura de entrada o calentarse más en el recipiente 453 con un medio de calentamiento a una temperatura de al menos 100°C y hasta 130°C a 140°C.

10 No se dará una cantidad perjudicial de desarrollo de polimerización en el recipiente 453 y la mezcla de monómero residente 455 del monómero porque cualquier polimerización que ocurra en el recipiente 453 tendrá lugar en las fibras en las fibras para hilar 440 y se realizará fuera del recipiente 453 con hebras de fibra totalmente recubiertas 459. Esta mezcla de monómero caliente de muy baja viscosidad 455A resultante impregnará rápidamente las hebras/tira(s) 446 o hebras/tira(s) calientes 451 y recubrirán las fibras en las hebras/tira(s) 446 con la mezcla de monómero 455 para formar fibras parcialmente recubiertas 456 que pueden llevarse contra uno o más rodillos 457 en el recipiente de mezcla de monómero 455 para extender las fibras de vidrio parcialmente recubiertas 456 en las hebras 446 o 451 y para producir fibras totalmente recubiertas en las hebras/tira(s) de fibra 459.

15 Las hebras/tira(s) de fibras totalmente recubiertas 459 se sacan entonces de la mezcla de monómero caliente 455 llevándolas sobre un rodillo 460 después de lo que se llevan al mandril o forma rotatorio 462, que puede calentarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 190°C con cualquier calentador adecuado 465. El mandril o forma rotatorio 462 está soportado y dirigido por soportes rotatorios dirigidos 464, uno de dichos soportes 464 conectado a cada extremo del mandril o forma 462 en su eje horizontal. La polimerización rápida puede comenzar tan pronto como las hebras/tira(s) de fibra calientes y totalmente recubiertas 459 contacten con un mandril o forma caliente rotatorio 462, o material puesto previamente 466 calentado por el mandril o forma caliente 462. De forma alternativa, o además, cuando la formación de la figura deseada se completa, el mandril o forma entero 462 y/o el producto formado puede quitarse de los soportes 464, o del mandril o forma 462 y ponerse en un horno caliente para completar la polimerización a un punto donde al menos el 90 por ciento del monómero se ha polimerizado. La terminación de la polimerización de apertura de anillo aniónica de la caprolactama puede llevar de 4 a 10 minutos en el intervalo de temperatura de polimerización rápida descrito anteriormente. En vez de, o además de, calentadores internos para calentar el mandril o forma 462, uno o más calentadores externos 465, tal como calentadores de convección, calentador(es) de radiación, calentadores IR, pueden estar repartidos en parte, o en la mayor parte, del mandril o forma 462 y el producto intermedio 466. En el sistema descrito anteriormente, todos los elementos 442 a 460 pueden transportarse en ambos sentidos a lo largo de la longitud del mandril o forma 462 a una velocidad deseada para producir un patrón deseado de hebras/tira(s) de fibra en el producto de Nailon-6 reforzado con fibra de vidrio formado.

20 Usando este método, pueden hacerse rápidamente tuberías, tanques u otras formas huecas termoplásticas, reforzadas con fibra de vidrio, continuas, muy largas, por primera vez a un coste relativamente bajo y calidad y rendimiento superior en comparación con los métodos anteriores para la formación de piezas o productos poliméricos reforzados hechos mediante enrollado de filamento.

25 Los productos hechos según los presentes métodos pueden contener además uno o más pigmentos, cargas, y otros aditivos incluyéndolos en las mezclas de monómero. Además de piezas de tamaño normal hechas por métodos para hacer materiales compuestos termoplásticos reforzados, pueden hacerse piezas y/o productos muy grandes usando los presentes métodos, tales como piezas grandes de cuerpos, chapas de suelo y materiales compuestos termoplásticos de gama alta para aplicaciones que incluyen palas de turbina de viento, piezas de aviones, piezas de automóviles, tuberías y vasos de presión reforzados y tanques.

30 Son posibles una multitud de otras realizaciones que incluyen, aunque no están limitadas a, el uso de cargas y pigmentos reactivos en lugar de o además de las fibras y/o escamas reactivas y con fibras y/o escamas no reactivas. Las fibras, escamas, partículas de carga y partículas de pigmento pueden ser de cualquier material usado para reforzar, estabilizar y/o colorear y/o dar textura a piezas o productos de materiales compuestos termoplásticos.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para encolar fibras o partículas usadas en materiales compuestos plásticos, comprendiendo el método de encolado:
 - 5 (i) preparar una disolución de encolado que comprende un compuesto de polimerización seleccionado del grupo que consiste en al menos un precursor para un iniciador de polimerización (IP) que contiene un no isocianato para iniciar la polimerización de monómeros de caprolactama
 - (ii) introducir las fibras o partículas a la disolución de encolado que comprende el primer precursor para un IP que contiene un no isocianato para formar fibras o partículas tratadas,
 - (iii) introducir las fibras o partículas tratadas a un segundo precursor para un IP que contiene un no isocianato,
- 10 En donde el segundo precursor reacciona con el primer precursor en las fibras o partículas tratadas para formar un IP activo para iniciar la polimerización de monómeros de caprolactama.
2. El método según la reivindicación 1, en donde las fibras o partículas comprenden una mezcla tanto de fibras como de partículas.
3. El método según la reivindicación 1, en donde las fibras comprenden:
 - 15 Fibras de carbono;
 - Fibras poliméricas; o
 - Fibras de vidrio seleccionadas del grupo que consiste en vidrio E, vidrio C, vidrio T, vidrio que tiene un contenido en boro de menos del 5% en peso, y vidrio que contiene boro.
4. El método según la reivindicación 1, en donde las partículas comprenden escamas de vidrio.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en donde el método comprende además:

Secar las fibras o partículas para reducir un contenido de humedad de las fibras o partículas al 1% en peso o menos.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el secado de las fibras o partículas comprende calentar las fibras o partículas con calentamiento por microondas o convección.
- 25 7. El método según la reivindicación 1, en donde el primer precursor comprende una acrililoil caprolactama o una metacrililoil caprolactama, después el segundo precursor comprende un aminosilano o un mercapto-silano.
8. El método según la reivindicación 7, en donde el segundo precursor se introduce a las fibras o partículas tratadas como parte de una disolución aglutinante que comprende uno o más monómeros de caprolactama.
9. El método según la reivindicación 8, en donde la disolución aglutinante comprende además un catalizador.
- 30 10. El método según la reivindicación 9, en donde el catalizador comprende un catalizador de bromuro de magnesio caprolactama.
11. Un método de fabricación de un material compuesto termoplástico reforzado a partir de fibras o partículas encoladas, comprendiendo el método:
 - (i) formar las fibras o partículas encoladas como se describe en la reivindicación 1
 - 35 (ii) formar una mezcla introduciendo las fibras encoladas a una disolución aglutinante que comprende uno o más tipos de monómeros de caprolactama y uno o más catalizadores operables para catalizar la polimerización de los monómeros de caprolactama cuando se ponen en contacto con el precursor del IP cercano a una superficie de las fibras o partículas encoladas; y
 - (iii) aumentar una temperatura de la mezcla a una temperatura de polimerización o superior, en donde los monómeros de caprolactama polimerizan en un componente aglutinante de poliamida del material compuesto termoplástico reforzado.
 - 40
12. El método según la reivindicación 11, en donde las fibras o partículas encoladas comprenden tanto fibras como escamas.
13. El método según la reivindicación 11, en donde las fibras o partículas encoladas comprenden fibras de vidrio, y el material compuesto termoplástico reforzado es un material compuesto reforzado con fibra de vidrio.
- 45 14. El método según la reivindicación 11, en donde la temperatura de la mezcla se aumenta a una temperatura de

polimerización de 130°C a 200°C.

15. El método según la reivindicación 13, en donde la mezcla tiene una temperatura de 100°C o menos antes de aumentar la temperatura a la temperatura de polimerización.
- 5 16. El método según la reivindicación 11 en donde el uno o más catalizadores comprenden un catalizador de bromuro de magnesio caprolactama.
17. El método según la reivindicación 11, en donde el componente aglutinante de poliamida comprende nailon 6.
18. El método según la reivindicación 1, en donde la disolución es una disolución acuosa.
19. El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de polimerización comprende estar presente en una cantidad entre 1% en peso a 30% en peso de la composición de encolado.
- 10 20. El método según la reivindicación 1, en donde el al menos un precursor para un IP que contiene un no isocianato se selecciona del grupo que consiste en:

Aminopropiltrióxidosilano-acrililoil caprolactama;

Mercaptopropiltrimetoxisilano-acrililoil caprolactama;

Aminopropiltrióxidosilano-metacrililoil caprolactama;

- 15 Mercaptopropiltrimetoxisilano-metacrililoil caprolactama;

Tioles-acrililoil caprolactama;

Tioles-metacrililoil caprolactama;

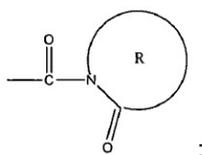
Aminas-acrililoil caprolactama;

Aminas-metacrililoil caprolactama;

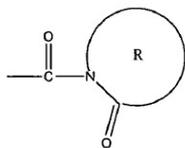
- 20 Benzoato de etilo-caprolactama;

Ésteres-caprolactama;

Aceptores de Michael y dadores de Michael que se combinan para formar la estructura:

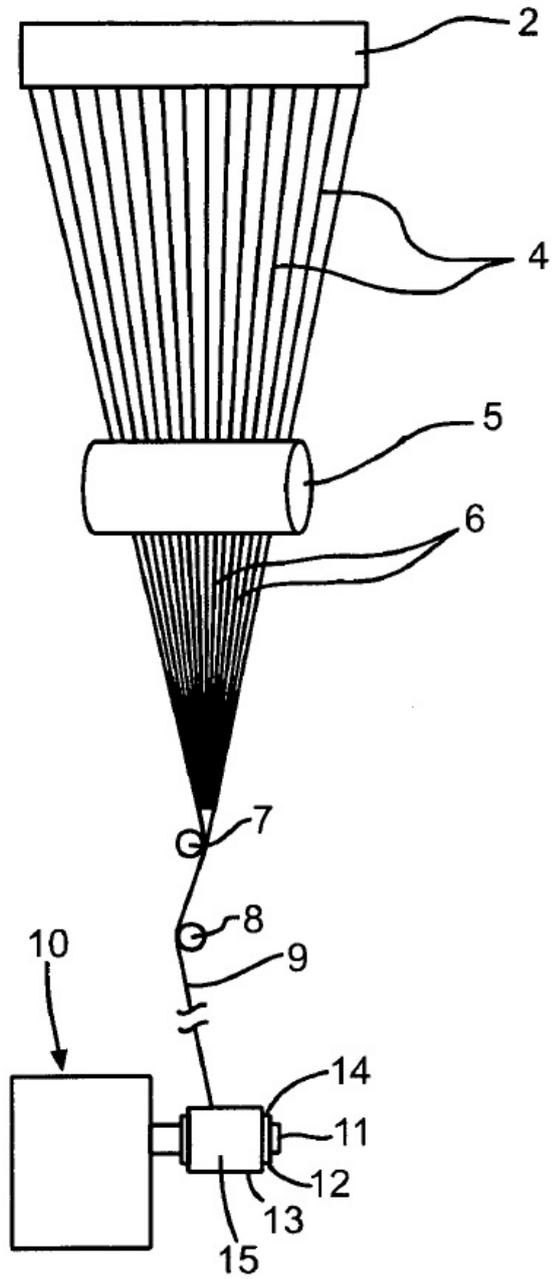


Reacción de condensación de lactamas con una molécula precursora adecuada para formar la estructura:



- 25 ; y mezclas de los mismos.

21. El método según la reivindicación 1, en donde la composición de encolado comprende además un agente de formación de película de emulsión epoxi.
22. El método según la reivindicación 1, en donde la composición de encolado comprende además un lubricante catiónico.
- 30 23. El método según la reivindicación 1, en donde la composición de encolado comprende una disolución acuosa que comprende:
- 1% en peso a 10% en peso del compuesto de polimerización;
- 0,1% en peso a 5% en peso de un agente de formación de película de emulsión epoxi; y
- 0,1% en peso a 2% en peso de un lubricante catiónico.



—FIG. 1

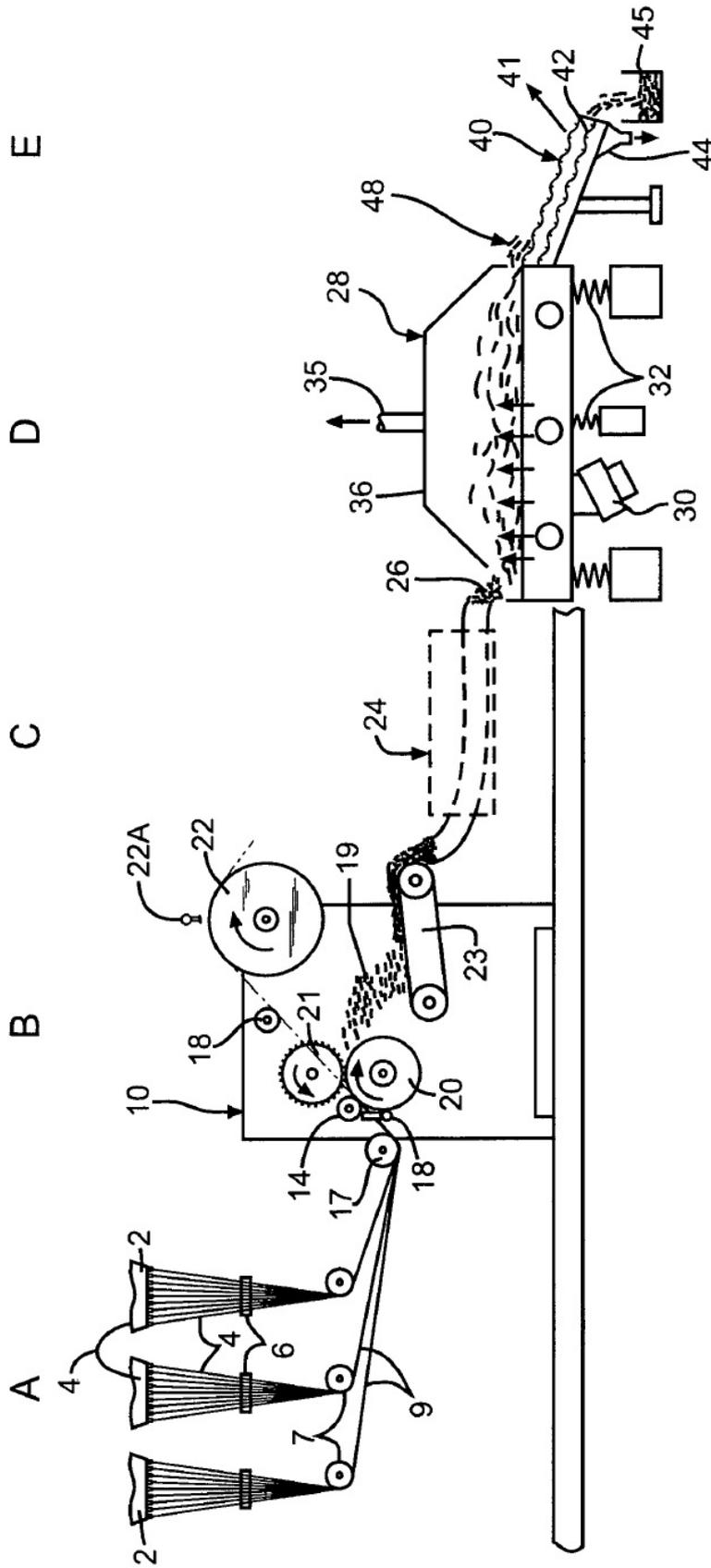


FIG.2

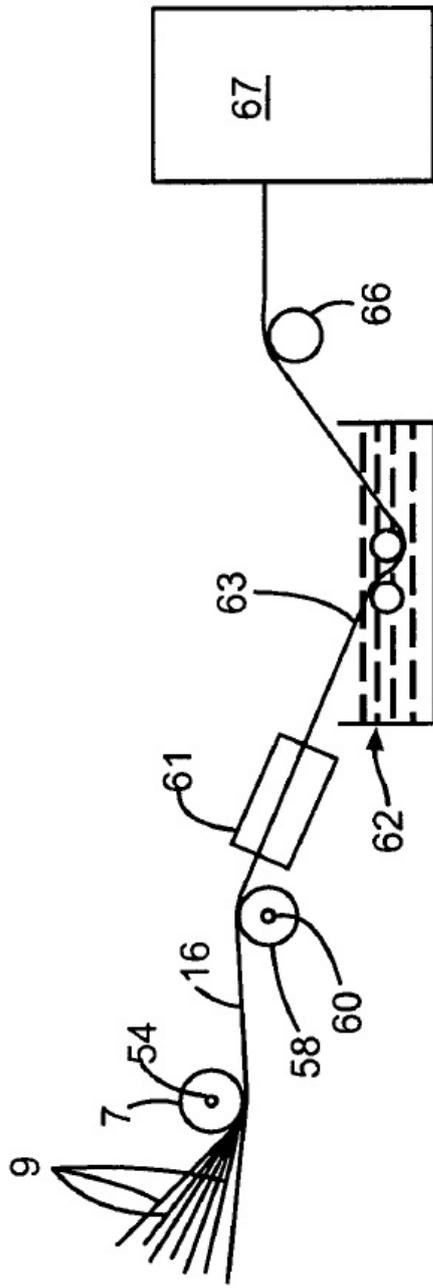


FIG. 3

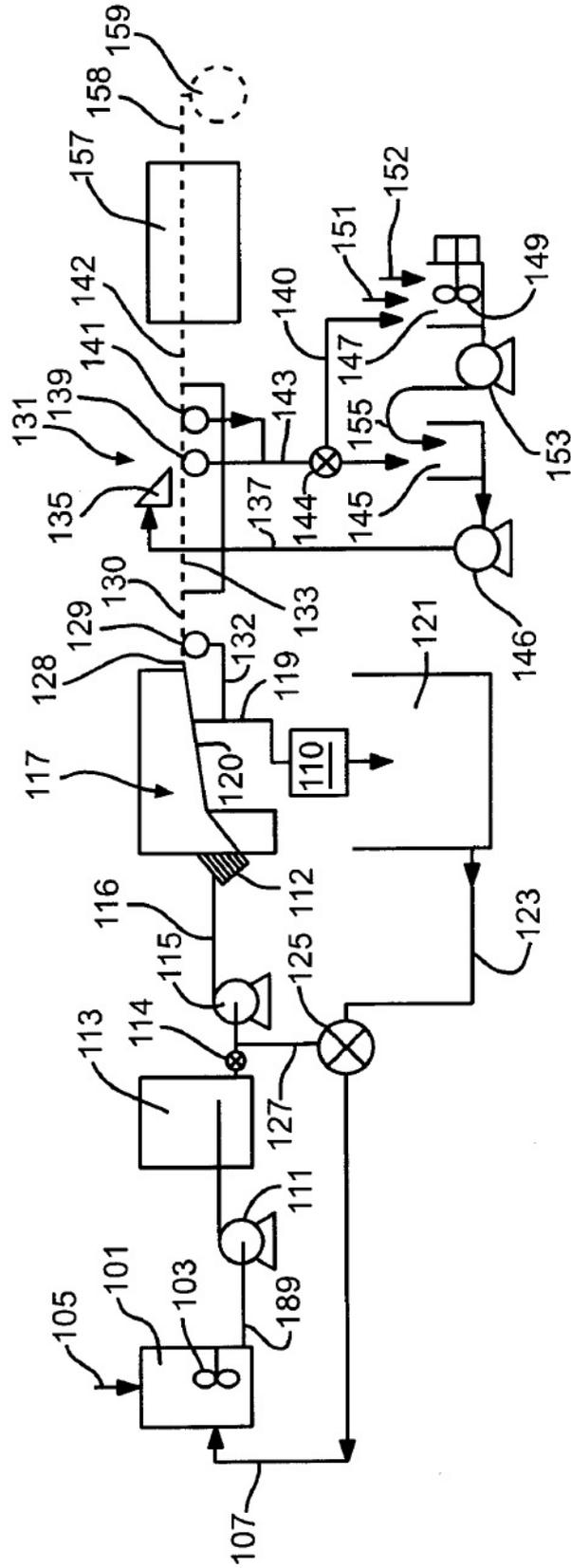


FIG. 4

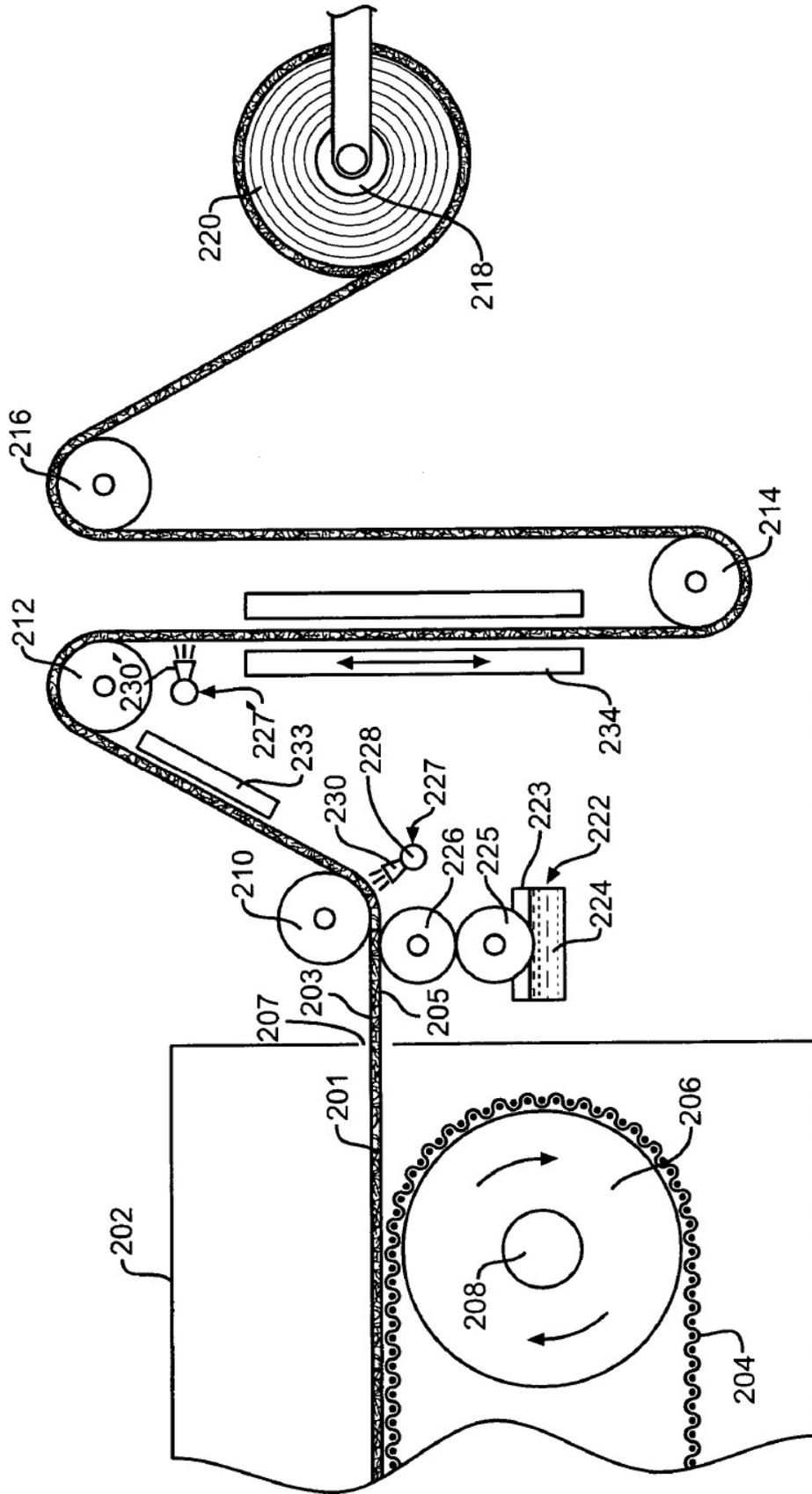


FIG. 5

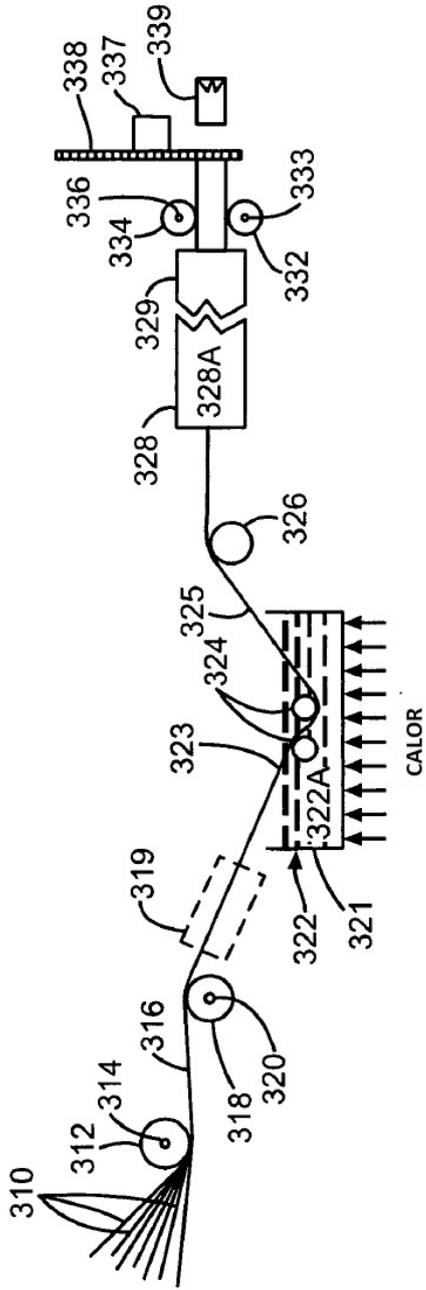


FIG. 6

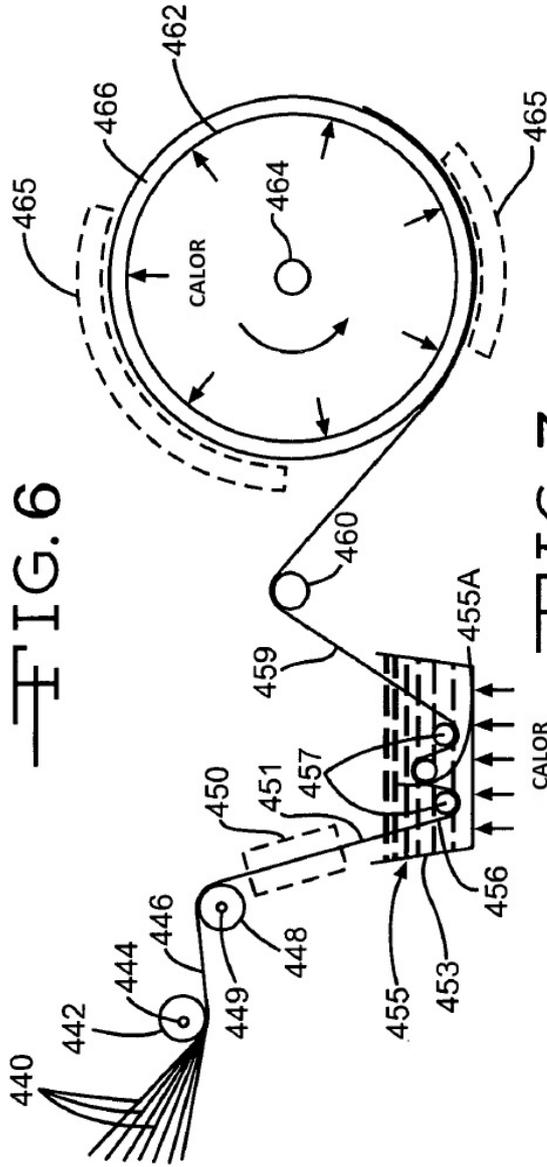


FIG. 7