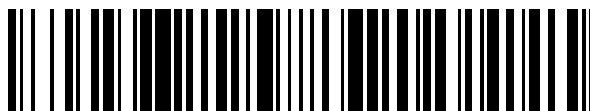


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 032**

51 Int. Cl.:

C08G 69/08 (2006.01)

C08G 69/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012** E 12008481 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** EP 2607401

54 Título: **Productos, métodos para fabricar materiales compuestos termoplásticos reforzados y materiales compuestos**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201113335813

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

08.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

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 2 786 032 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

Productos, métodos para fabricar materiales compuestos termoplásticos reforzados y materiales compuestos

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

Antecedentes de la invención

Los procesos de conformado se utilizan para fabricar 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 asistido por vacío), SMC (compuesto de moldeo en láminas), BMC (compuesto de moldeo en volumen), conformado por pulverización, bobinado de filamentos, LFI (moldeo por inyección de fibra larga) y pultrusión. El compuesto reforzado con fibra y los métodos para su producción se describen, por ejemplo, en los documentos de patente EP-A-2.289.690 y US 2011/045275.

En el proceso de moldeo por inyección, las fibras de vidrio cortadas y los granulados de una resina polimérica termoplástica se alimentan a una extrusora para mezclar los dos a temperatura elevada. El trabajo sustancial y la maceración son importantes y algunas veces necesarios para impregnar las fibras de vidrio a una temperatura elevada debido a la alta viscosidad, y como resultado las fibras de vidrio se acortan significativamente. La mezcla resultante se conforma en un material de moldeo que se suministra a una prensa o un sistema de moldeo por inyección para conformarlo con herramientas muy costosas en piezas GFRC. Durante el proceso de extrusión que utiliza máquinas de husillo simple o de husillo doble, la resina se calienta y se funde y las fibras se dispersan por toda la resina fundida para formar una mezcla de fibra/resina. A continuación, la mezcla de fibra/resina puede desgasificarse, enfriarse, y conformarse en granulados o lingotes. Los granulados secos de hebra de fibra/dispersión de resina se alimentan luego a una máquina de moldeo y se conforman en artículos de materiales compuestos moldeados que tienen una dispersión sustancialmente homogénea de hebras de fibra de vidrio en todo el artículo de material compuesto. Alternativamente, 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 de tornillo diseñada para mezclar la matriz con fibras sin provocar daños significativos a las fibras. Las mezclas extruidas resultantes se moldean luego por compresión para formar piezas termoplásticas reforzadas con fibras largas que tienen propiedades mecánicas superiores debido a la naturaleza de la orientación y la mayor longitud de las fibras. Debido a estas dificultades, el uso de termoplásticos para fabricar piezas de vehículos estaba limitado.

Con la introducción de los exigentes estándares de rendimiento de gasolina CAFE recientemente propuestos y las crecientes necesidades de piezas más livianas en los aviones, hay una mayor necesidad de piezas más livianas que el compuesto reforzado con fibra termoplástica (TPFRC) podría satisfacer. Los polímeros o copolímeros termoplásticos se pueden reciclar mediante fusión y recuperación, y el TPFRC termoplástico molido se puede utilizar en procesos de conformación de termoplásticos que incluyen moldeo por inyección, extrusión, *etc.* Por lo tanto, hay una gran necesidad de piezas de TPFRC que utilizan procesos de termoendurecido que incluyen RIM, SRIM, RTM, VARTM, composición reactiva, moldeo por inyección reactiva que incluye LFI, SMC, BMC, conformación de láminas por pulverización, moldeados manuales, *etc.* si se pudieran encontrar maneras de polimerizar y conformar los polímeros termoplásticos, copolímeros y homopolímeros *in situ* rodeando los refuerzos de fibra en un molde.

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 a menudo debe mantenerse a menos de aproximadamente 100 °C para evitar una rápida polimerización. Después del fundido, la mezcla fundida se calienta en el molde para provocar la polimerización aniónica del monómero para producir una poliamida. Sin embargo, este método no es práctico para la mayoría de las piezas de vehículos y piezas grandes y muchas otras piezas termoendurecibles habituales debido a la limitación de temperatura relativamente baja y los retrasos de tiempo que se producen en el ciclo de formación y polimerización. Si el TPFRC va a reemplazar metales o materiales compuestos reforzados con fibra termoendurecidos (TSFRC) sustancialmente en la industria automotriz y en otra parte, es necesario encontrar métodos económicos que produzcan dichas piezas automotrices de igual o superior rendimiento a costes competitivos con el metal y piezas de TSFRC ahora en uso. Esto se logra con los métodos descritos en la presente memoria.

Breve compendio de la invención

Procesos utilizados para producir materiales compuestos termoendurecidos reforzados con fibra y/o escamas para que se usen más fácilmente para producir laminados reforzados con fibra y/o escamas y/o laminados coloreados y/o estabilizados con partículas compuestos por capas o núcleos termoplásticos unidos a y/o rodeados por una o más capas termoplásticas y/o una o más capas termoendurecibles, o para un núcleo o capas termoendurecibles unidos a y/o rodeados por una o más capas termoplásticas y/o una o más capas termoendurecibles. En todas estas variaciones,

al menos una de las capas puede contener una o más fibras reactivas y/o escamas reactivas y/o partículas reactivas. Las fibras/escamas/partículas reactivas pueden incluir fibras/escamas/partículas que tienen un residuo en sus superficies que comprende uno o más de un iniciador de polimerización (PI), un precursor de un PI, un catalizador de polimerización o un precursor de dicho catalizador. El residuo sobre las superficies de las fibras, escamas y partículas puede producirse revistiendo las fibras, escamas y partículas con una composición de encolado líquida y luego, cuando se desee, secando las fibras, escamas y partículas para eliminar el líquido.

Por lo tanto, la presente invención se dirige al método según la reivindicación 1. Dicho método comprende formar un material compuesto reforzado de múltiples componentes. El método incluye conformar un primer componente reforzado con partículas. El primer componente reforzado con partículas se conforma mediante un proceso que incluye proporcionar partículas reactivas que tienen un promotor de polimerización reactivo unido químicamente a o aplicado sobre la superficie de las partículas reactivas y poner en contacto las partículas reactivas con una disolución de resina que incluye monómeros de un polímero. El promotor de polimerización que está químicamente unido a o aplicado sobre la superficie de las partículas reactivas promueve la polimerización de los monómeros. La disolución de resina se polimeriza posteriormente formando una matriz polimérica alrededor de las partículas reactivas dando como resultado la conformación del primer componente reforzado con partículas. A continuación, se conforma un segundo componente que contiene polímero que está en contacto con el primer componente reforzado con partículas, como se describe adicionalmente en la reivindicación 1.

Un método alternativo para producir un material compuesto reforzado de múltiples componentes se describe en la reivindicación 10 e incluye conformar un primer componente que contiene polímero y conformar un segundo componente reforzado con partículas que está en contacto con el primer componente que contiene polímero. El segundo componente reforzado con partículas se conforma mediante un proceso que incluye proporcionar partículas reactivas que tienen un promotor de polimerización reactivo unido químicamente a o aplicado sobre la superficie de las partículas reactivas y poner en contacto las partículas reactivas con una disolución de resina que incluye monómeros de un polímero. El promotor de polimerización que está químicamente unido a o aplicado sobre la superficie de las partículas reactivas puede promover la polimerización de los monómeros. La mezcla de las partículas reactivas y la disolución de resina se introduce luego en el primer componente que contiene polímero. La disolución de resina se polimeriza posteriormente conformando una matriz polimérica alrededor de las partículas reactivas que da como resultado la conformación del segundo componente reforzado con partículas en contacto con el primer componente que contiene polímero.

Los presentes métodos incluyen producir un laminado reforzado y/o estabilizado y/o coloreado que contiene al menos dos capas, conteniendo una de las capas una o más de fibras reactivas, escamas reactivas y partículas reactivas en piezas y productos de materiales compuestos. Los materiales termoplásticos y termoendurecibles reactivos pueden usarse en procesos de extrusión reactiva y/o inyección reactiva. Los procesos incluyen moldeo por transferencia de resina (RTM), moldeo por inyección reactiva, pultrusión por inyección, y el uso de otros sistemas que tienen y usan un sistema de inyección y fusión en dos recipientes. Además, un proceso puede incluir el uso de un solo recipiente, excepto en los casos en que se desee un producto de material compuesto de dos o más capas. Los sistemas de dos recipientes existentes pueden usarse para producir laminados poliméricos reforzados o no reforzados de dos capas o capas múltiples para mejorar las propiedades estructurales, estéticas, y superficiales. Los presentes métodos también permiten el uso de un solo recipiente en dos sistemas de recipiente, permiten que la fabricación de dos sistemas de recipiente se simplifique y reduzca los costes al incluir solo un recipiente y simplifica sustancialmente los procesos mencionados anteriormente de conformación de piezas y productos de polímero reforzados.

Los presentes métodos permiten la producción, en estos o en sistemas de conformación ligeramente modificados, de laminados en los que una capa polimérica, capa núcleo o núcleo fuerte, rígida, reforzada o no reforzada, estabilizada y/o no estabilizada y/o coloreada o no coloreada, termoendurecida o de polímero termoplástico elastomérico, pueden protegerse con una o más capas de, intercaladas entre dos capas de, o rodeadas por una capa de, polímero termoplástico elastomérico resistente, elastomérico reforzado o no reforzado, estabilizado y/o no estabilizado y/o coloreado o no coloreado, o un polímero termoendurecido duro, rígido reforzado o no reforzado, estabilizado y/o no estabilizado y/o coloreado o no coloreado.

Los presentes métodos pueden incluir el uso de iniciador(es) de polímero PI(s) y/o catalizadores sobre las superficies de las fibras y escamas de refuerzo, y/o partículas de cargas y/o pigmentos que se vuelven reactivos con el(los) PI(s) y/o catalizadores que inician la polimerización de monómero(s) para producir poliamidas, poliésteres, poliuretanos y otros polímeros que incluyen polímeros termoplásticos cuyos monómeros pueden incluirse en la mezcla prepolymerizada e incluyen tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), poliamida-6 (PA-6), poliamida-12 (PA-12), poliamida-6,6 (PA-6,6), poli(tereftalato de 1,4-butileno) cíclico (CBT), poliuretanos (TPU), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonatos (PC), polifenileno sulfuro (PPS), polietilenoftalato (PEN), polibutilenoftalato (PBN), poliéter etercetona (PEEK) y polietercetona (PEKK), y combinaciones de dos o más de estos polímeros, entre otros polímeros de uso común. Al polimerizar un sistema PBT, las fibras y/o escamas reactivas no tienen un PI en sus superficies, solo uno o más catalizadores para la polimerización de PBT están en sus superficies. No tener que mezclar un catalizador con el PBT antes del conformado es una mejora valiosa debido a la tendencia del PBT a polimerizarse prematuramente en los sistemas y procesos actuales.

Los PI pueden estar acoplados o no acoplados. Los PI para la poliamida pueden estar basados en isocianato o no

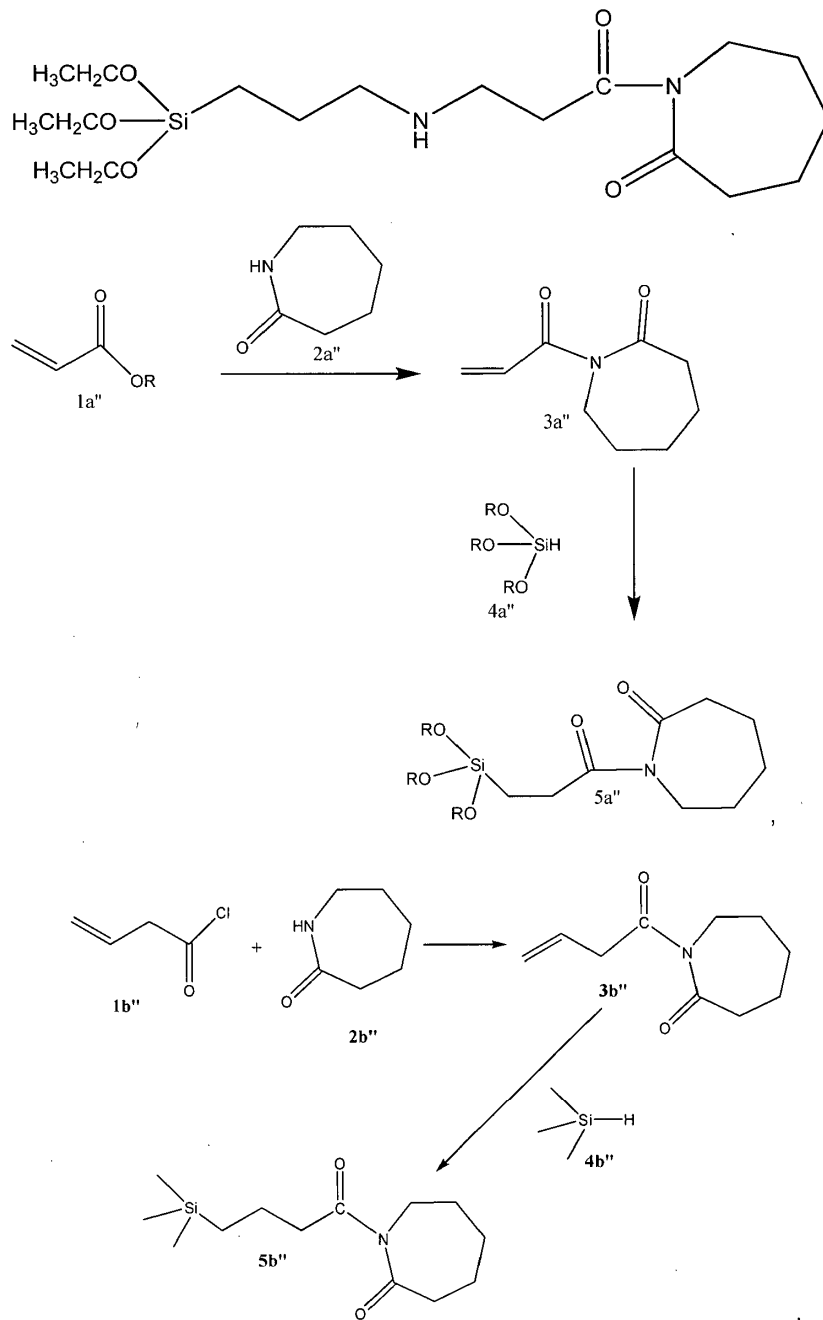
estar basados en isocianato. Los sistemas PBT a poliéster pueden no usar un PI, y solo puede ser necesario un catalizador en las superficies de las fibras y escamas para polimerizar el monómero cíclico de poli(tereftalato de 1,4-butileno) (CBT) a PBT cíclico. Los catalizadores adecuados incluyen compuestos que contienen estaño y/o compuestos que contienen titanio. Por ejemplo, los catalizadores pueden incluir compuestos de organoestaño y/o organotitanato. Los compuestos que contienen estaño pueden incluir óxidos de hidróxido de monoalquilestaño(IV), dihidróxidos de cloruro de monoalquilestaño(IV), óxidos de dialquilestaño (IV), óxidos de bistrilquilestaño(IV), tris-alcóxidos de monoalquilestaño(V), dialcóxidos de dialquilestaño(IV), y alcóxidos de trialquilestaño(IV)), entre otros compuestos que contienen estaño. Los ejemplos de compuestos que contienen titanio incluyen compuestos de tetraalcóxido de titanato (por ejemplo, titanato de tetraisopropilo) y compuestos de titanato de tetraalquilo (por ejemplo, titanato de tetra (2-etilhexilo)), entre otros.

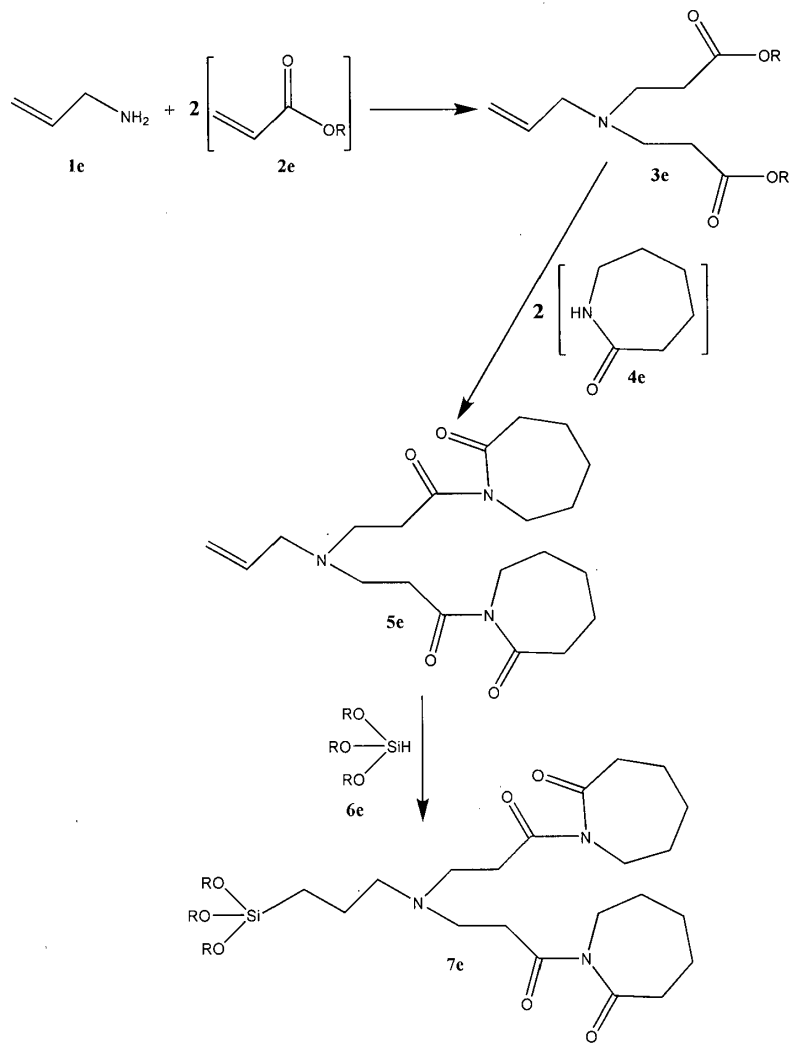
Para el poliuretano, se pueden utilizar como PI el epoxi u otros isocianatos bloqueados, que incluyen los agentes de bloqueo, tales como oximas, tales como metil etil cetoxima, acetona oxima, y ciclohexanona oxima, lactamas tales como épsilon-caprolactama, y pirazoles. También se pueden usar precursores de los mismos e isocianatos que incluyen diisocianato de trimetileno bloqueado, diisocianato de tetrametileno bloqueado, diisocianato de hexametileno bloqueado, diisocianato de butilideno bloqueado, diisocianato de isoforona bloqueado, diisocianato de metildifenilo bloqueado, diisocianato de tolueno bloqueado, diisocianato de 1,4-ciclohexano bloqueado, diisocianurato de hexametileno bloqueado, diisocianato de hexametileno bloqueado biuret y combinaciones de los mismos. Los IP de isocianato bloqueado o sus precursores también pueden comprender un grupo terminal de silano para acoplar a la superficie de vidrio.

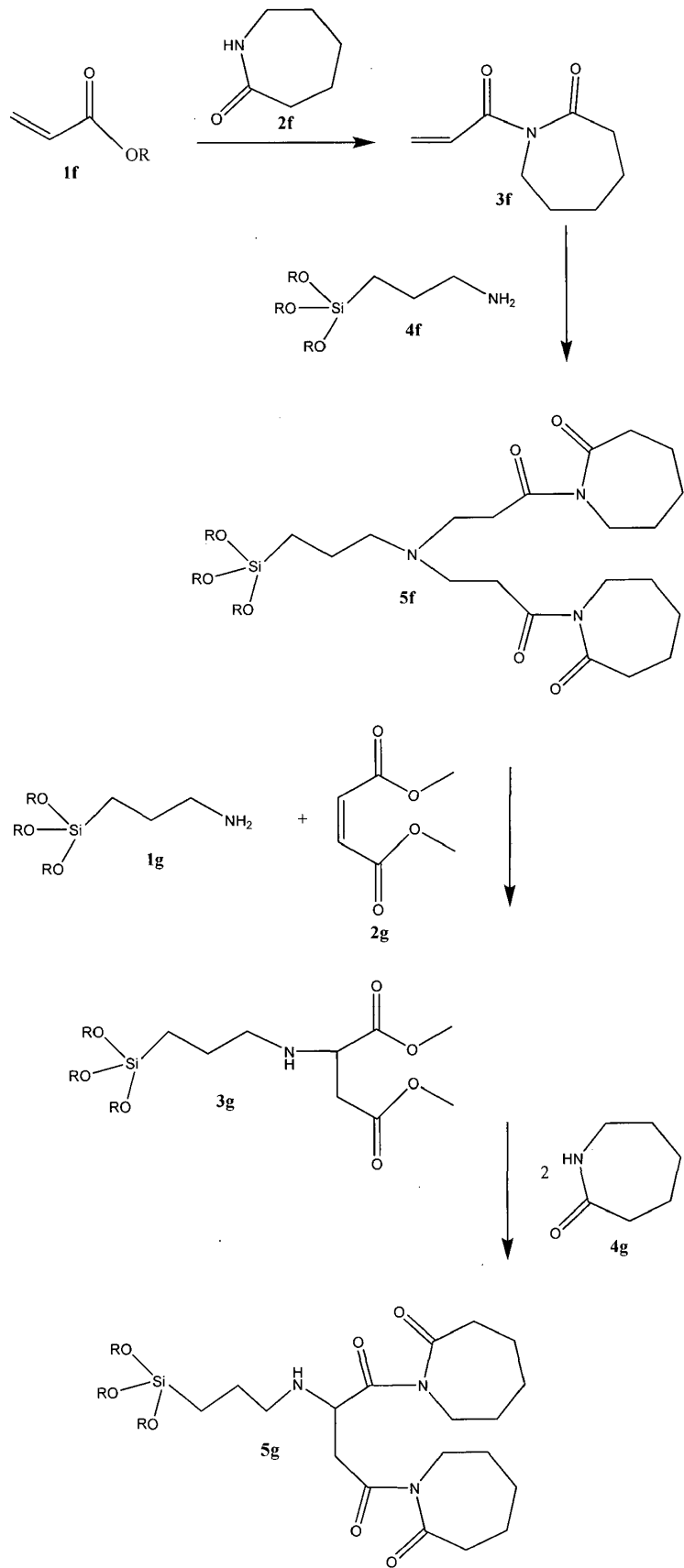
Los materiales reactivos que incluyen fibras y/o escamas y/o partículas de carga y/o partículas de pigmento pueden usarse con materiales termoendurecibles. Los materiales reactivos descritos anteriormente pueden tener uno o más materiales en sus superficies que, a las temperaturas apropiadas, pueden hacer que los materiales termoendurecibles se polimericen para formar materiales compuestos termoendurecidos reforzados.

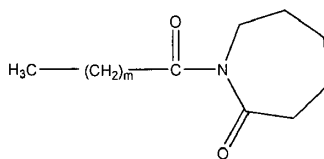
Las presentes realizaciones incluyen el uso de fibras y/o escamas y/o partículas de cargas y/o partículas de pigmentos, de refuerzo reactivos que se encolan con composiciones de encolado, el residuo seco de las mismas, sobre sus superficies. Las presentes realizaciones también incluyen refuerzos de fibra que incluyen fibras de vidrio o escamas y partículas de cargas y pigmentos, encolados usando composiciones de encolado que contienen uno o más PI(s), precursores de los mismos o catalizador(es) para provocar la polimerización de varios monómeros para formar polímeros que incluyen poliamida 6, poliéster (PBT), poliuretanos y otros polímeros para encolar fibras o escamas de refuerzo para producir fibras y escamas de refuerzo reactivas. Cuando un monómero calentado entra en contacto con las fibras y/o escamas de refuerzo reactivas, que contienen uno o más catalizadores o uno o más PI, o sus precursores, la polimerización comienza y continúa para formar el polímero. Con las presentes realizaciones puede no ser necesario poner uno o más PI(s) o uno o más catalizadores en un monómero separado (*es decir* dos recipientes separados) para producir piezas de material compuesto en los procesos descritos anteriormente. Esto se puede lograr colocando una o más (PI), o uno o más precursores de dichos PI sobre las fibras y/o escamas de refuerzo como uno o dos revestimiento separados, y combinando monómeros termoplásticos de baja viscosidad, que incluyen caprolactama, tereftalato de polibuteleno (PBT) y otros, y opcionalmente usando mezclas de dichos monómeros que contienen uno o más catalizadores, que incluyen dihidróxido de butilclorotina, titanato de tetraisopropilo, tetrafenil borato de tetrametilamonio, compuestos que contienen aminas terciarias o sales de amonio cuaternario, y compuestos de organoestaño y/o organotitanato . Los compuestos que contienen estaño pueden incluir óxidos de hidróxido de monoalquilestaño(IV), dihidróxidos de cloruro de monoalquilestaño(IV), óxidos de dialquilestaño(IV), óxidos de bistrilquilestaño(IV), tris-alcóxidos de monoalquilestaño(V), dialcóxidos de dialquilestaño(IV), y alcóxidos de trialquilestaño(IV), entre otros compuestos que contienen estaño. Los ejemplos de compuestos que contienen titanio incluyen compuestos de tetraalcóxido de titanato (*p.ej.*, titanato de tetraisopropilo) y compuestos de titanato de tetraalquilo (*p.ej.*, titanato de tetra (2-etilhexilo)), entre otros para PBT. Los compuestos representados como Y- (X)_n-A, donde Y es un resto de acoplamiento para unirse con las superficies de las fibras y/o escamas, *p.ej.* vidrio, A es un catalizador de polimerización por apertura de anillo o resto iniciador capaz de participar en una polimerización por apertura de anillo de un monómero cuando se expone a condiciones de polimerización por apertura de anillo, y X es un resto de unión capaz de unir químicamente el resto Y al resto A. El n es un número entero que varía de cero a 3. Cuando n es cero, el resto catalizador propiamente dicho puede ser capaz de acoplarse con la superficie de refuerzo. En realizaciones adicionales, Y también podría reemplazarse con A, en cuyo caso no está necesariamente acoplada a la superficie de refuerzo. Los ejemplos de iniciadores para polimerizar poliamidas incluyen

Caprolactama protegida terminalmente con diisocianato de N-hexametilo, N-acetilcaprolactama, isoftaloilbiscaprolactama, caprolactama protegida terminalmente con isocianatopropiltrióxosilano de y otros que incluyen ésteres de caprolactama tales como benzoilcaprolactama, productos de reacción de acrilol/metacrilol caprolactama con amino/mercapto silanos o aminas/tioles no silanados, esquemas de compuestos/reacción representados por

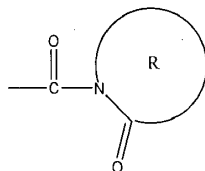




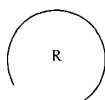




donde m es un número entero con un valor de 0 a 12, o cualquier iniciador representado por



donde



5

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

El oligómero de PBT ciclado se convierte en PBT lineal en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 200 °C en presencia de un catalizador. Las temperaturas elevadas para la polimerización de los monómeros de caprolactama pueden estar opcionalmente en el intervalo de aproximadamente 110 °C durante unos minutos, hasta aproximadamente 5-10 minutos para completar o completar suficientemente la(s) reacción(es) 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 aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 180 °C, o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 170 °C, para provocar la polimerización aniónica de al menos aproximadamente 90 °C por ciento (por ejemplo, más del 97 por ciento) de los monómeros que da como resultado un porcentaje similar de poliamida policristalina u otro polímero.

Las presentes realizaciones de los métodos incluyen la fabricación de materiales compuestos termoendurecidos reforzados, tales como laminados de todo tipo, que incluyen poliésteres insaturados, ésteres de vinilo y acrilatos que se curan mediante polimerización por radicales libres como una o más capas de los laminados. El encolado reactivo sobre las superficies de las fibras y/o escamas de refuerzo puede comprender uno o más catalizadores o uno o más PI(s) unidos física o químicamente a las superficies. Los catalizadores pueden incluir sales metálicas, aminas, tioles, ácidos y combinaciones de los mismos. Los PI por radicales libres incluyen hidroperóxidos.

Las realizaciones pueden incluir tener uno o más PI(s) presentes en las superficies de las fibras y/o escamas de refuerzo. Los ejemplos de fibras y/o escamas incluyen vidrio, tal como vidrio E, sin embargo, se puede usar una amplia gama de materiales adecuados para las fibras y/o escamas de refuerzo. En algunas de las realizaciones, uno o más catalizadores también pueden estar presentes en la composición de encolado y en las superficies de las fibras y/o escamas de refuerzo. Las presentes composiciones de encolado pueden incluir un líquido y ya sea uno o más PI(s) o uno o más precursores de dicho uno o más PI(s) en un solo revestimiento o en dos o más revestimientos. Las presentes composiciones de encolado también se pueden usar en métodos para producir refuerzos reactivos.

Los presentes métodos simplifican los sistemas y procesos RTM, RIM, VARTM/RIM (RTM o RIM asistido por vacío), pultrusión, moldeo por inyección y bobinado de filamentos, colocando el PA y/o catalizador sobre la superficie de las fibras y/o escamas de refuerzo. Por ejemplo, el coste y la complejidad adicional del equipo necesario, tal como depósitos de resina adicionales, calentadores, bombas, líneas, válvulas, mezcladores, *etc.* y la eliminación de dicho equipo significa que los costes de mantenimiento, que incluyen la limpieza y el mezclamiento, se reducen sustancialmente. Donde hay habitualmente los sistemas complejos, las presentes realizaciones liberan uno o más monómeros o porciones de mezcla de monómeros del sistema para permitir que el sistema de moldeo produzca piezas y/o productos laminados o sobremoldeados utilizando la primera inyección para hacer un núcleo o capa de Nailon 6 o PBT y luego, en el momento apropiado, después de haber utilizado el otro equipo de monómero o mezcla de monómero para hacer una segunda inyección de poliuretano o PBT para producir una superficie externa o segunda capa que tiene propiedades mejoradas que incluyen una o más propiedades de absorción de humedad, lisura, nivel de dureza *etc.* En otras realizaciones, un núcleo termoendurecido fuerte puede sobremoldearse con una cubierta termoplástica más resistente al impacto y más fuerte.

Opcionalmente, la totalidad de las fibras y/o escamas, y la(s) carga(s) y/o pigmento(s) reactivo(s) y el monómero o la mezcla de monómero pueden precalentarse hasta o cerca de la temperatura de polimerización deseada. Cuando se utiliza moldes, éstos también pueden precalentarse al menos por encima del punto de fusión del monómero cuando el monómero es sólido a temperatura ambiente. Después de conformado, el material compuesto, dentro o fuera del

molde, puede colocarse en un ambiente caliente para completar la polimerización en el grado deseado. El tiempo total de polimerización dependerá de la temperatura y el grado de polimerización. Por ejemplo, la reacción de polimerización puede tardar de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 minutos, lo que puede incluir o no hasta aproximadamente 10 minutos si se forman uno o más activadores de polimerización *in situ* sobre las fibras en la etapa inicial de impregnación de las fibras de refuerzo con uno o más monómeros. En el último caso, si se necesita más tiempo para completar la polimerización a mayores temperaturas, se puede tardar otros pocos minutos hasta aproximadamente 10 minutos porque durante este tiempo los refuerzos y la temperatura del molde se mantendrán a aproximadamente 120 °C para formar primero los activadores antes de elevar la temperatura a las temperaturas de polimerización más altas.

Las presentes realizaciones también incluyen métodos para fabricar lingotes o granulados de moldeo de poliamida 6 y/o PBT reforzados para moldeo, y piezas de material compuesto de poliamida 6 y/o PBT reforzadas en procesos que incluyen RIM, VARIM, SRIM, pultrusión, bobinado de filamentos y moldeo por inyección a alta presión. En estos métodos, se pueden usar dos recipientes de fusión separados con un recipiente que funde una mezcla de monómero de lactama y uno o más catalizadores a 80 °C-160 °C y el otro recipiente de fusión que funde una mezcla de monómero de poli(1,4-tereftalato de butileno) cíclico y uno o más catalizadores a 150 °C-160 °C. Estas dos masas fundidas se pueden dirigir en tuberías separadas al cabezal de mezclamiento donde se mezclan completamente y luego se dirigen en una o más tuberías a un molde calentado, conteniendo el molde una preforma fibrosa, previamente realizada en fibras cortadas, mechas, esteras no tejidas o telas tejidas. Para reducir el tiempo de moldeo, las preformas se pueden precalentar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C antes de colocar la preforma en el molde calentado. El monómero mezclado, PI(s) y catalizador(es) impregnan la preforma fibrosa que rodea las fibras y se polimerizan debido al calor del molde y de la preforma a aproximadamente 160 °C-180 °C para la poliamida 6 y a 170 °C-210 °C para el PBT, formando material compuesto de poliamida 6 reforzado con fibra. La cantidad de fibra de refuerzo en estos materiales compuestos puede estar en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso.

Algunas realizaciones incluyen métodos que son una variación de los métodos recién descritos. La variación implica primero encolar o revestir las fibras con una composición de encolado que incluye uno o más PI(s) para la caprolactama y PBT y luego cortar o secar las fibras o enrollar y secar las fibras antes de que se usen para hacer las preformas fibrosas. Las composiciones de encolado pueden estar basadas en disolvente y pueden usar disolvente tales como agua como vehículo líquido, y también pueden contener uno o más catalizadores para la polimerización de caprolactama y/o PBT más opcionalmente otros ingredientes de encolado de fibra. Por ejemplo, las composiciones de encolado pueden contener opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento de organo-silano, opcionalmente uno o más lubricantes para proteger la superficie de la fibra frente a arañazos, raspaduras, etc, y pueden contener opcionalmente uno o más formadores de película para revestir la fibra y unir los otros ingredientes que no son agua a las superficies de las fibras. El encolado también puede contener suficiente PI para polimerizar la mezcla de monómero y catalizador que se puede forzar al interior de molde calentado y preforma fibrosa calentada. En este método alternativo para fabricar materiales compuestos de poliamida 6 reforzados con fibra, sólo se puede usar un recipiente de fusión para fundir la mezcla de caprolactama y el uno o más catalizadores y esta mezcla fundida puede ir directamente al molde u opcionalmente puede pasar por un cabezal de mezclamiento para una mejor homogeneidad.

Como alternativa a las realizaciones descritas anteriormente, las realizaciones adicionales incluyen un encolado que contiene un silano unido químicamente a uno o más PI(s) en lugar de que los PI y el agente de acoplamiento de organosilano opcional sean compuestos separados. En estas realizaciones, el silano se une químicamente a las fibras, particularmente a las fibras que contienen sílice o un compuesto que contiene sílice, y el PI se unirá, por ejemplo, químicamente, a la matriz polimérica proporcionando una mayor resistencia interfacial entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica de poliamida 6 y/o PBT.

Otras realizaciones incluyen un encolado que contiene uno o más precursores para los PI y/o los catalizadores. Cuando se usa más de un precursor, uno o más precursores pueden estar presentes en la composición de encolado, o uno o más precursores pueden estar presentes en una primera composición de encolado y los otros precursores pueden estar presentes en una segunda composición de encolado aplicada después de que la primera composición de encolado se haya aplicado con o sin una etapa de secado entre las aplicaciones de encolado. Estos encolados también se pueden aplicar a bandas fibrosas en los procesos de formación de esteras no tejidas húmedas y en los procesos de formación de esteras no tejidas secas descritas anteriormente, y también a la tela tejida, todo seguido de secado.

Un método adicional para aplicar el encolado que contiene el iniciador o iniciadores de polimerización a las fibras de refuerzo incluye una aplicación secundaria de revestimiento de fibra y/o escamas, carga y pigmento. Esta aplicación secundaria de revestimiento puede ser antes de que las fibras se corten o enrollen, después de que las fibras se sequen, seguido de otra etapa de secado, o cuando las fibras se usan para hacer una estera no tejida, un entelado tejido o no tejido o una tela tejida, el encolado se puede aplicar sobre la estera, entelado o tela o sobre las escamas rociando o pasando un exceso de encolado sobre la estera, entelado o tela, pasando el exceso a través de la estera, entelado o tela para ser recogido y reutilizado. En el caso de que la estera no tejida se realice mediante un proceso húmedo, el encolado puede aplicarse, solo o en una mezcla de aglutinante, a la banda húmeda, de fibras antes de secar la estera encolada, y curar el aglutinante si está presente. Cuando la estera se forma mediante un proceso en seco, el encolado de iniciador se puede aplicar a la banda seca, solo o en una mezcla de aglutinante, seguido de secado de la estera, y curado del aglutinante, si está presente.

5 Cuando las preformas de fibra se conforman mediante un proceso húmedo, el encolado que contiene el(los) PI(s) puede estar en el agua de la suspensión, o se puede rociar sobre la preforma en exceso después de que se haya formado la preforma húmeda y se haya drenado el exceso del encolado como en la aplicación de la estera, entelado y tela. Cuando la preforma se realiza mediante colocación manual o pulverización, el encolado que contiene los PI con o sin aglutinante, se puede rociar sobre las fibras, hebras o mechas cortadas recogidas, a medida que se construye el espesor de la preforma.

10 Las escamas, generalmente escamas de vidrio, cuando se usan en las presentes realizaciones se pueden preparar pulverizando la composición de encolado sobre las escamas mientras las escamas se agitan en un mezclador que no degrada significativamente las escamas, para dispersar el encolado sobre las superficies de las escamas seguido de secado de las escamas encoladas. Este proceso puede repetirse con un encolado diferente que contenga un catalizador o un precursor ya sea de los PI(s) o del catalizador que produce escamas secas que tienen dos capas de encolado que revisten las escamas. Las fibras de refuerzo usadas para producir materiales compuestos reforzados pueden incluir 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 deben 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, asbesto, fibras de wollastinita, talco fibroso, fibras metálicas y fibras poliméricas que incluyen fibras de aramida, poliéster y polietileno. Además, se puede usar cualquier combinación de estas fibras. Las cargas y/o pigmentos reactivos también pueden usarse 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 utilizado para reforzar, estabilizar y/o colorear y/o texturizar piezas o productos de materiales compuestos termoplásticos y termoendurecibles.

15 En la presente memoria, cuando se describe un intervalo de valores numéricos, los expertos en la(s) técnica(s) apropiada(s) deben entender 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 completo. Por lo tanto, en un intervalo de 1 a 10, esto incluye 2,04 a 10, 3,06 a 8 u 8,50, y así sucesivamente. La adición de una nueva limitación en una reivindicación que anteriormente indicaba de 2 a 7 y se cambia a de 3 a 7 o de 4 a 6, no introduciría nuevos problemas si esos nuevos intervalos se describieron específicamente en la memoria descriptiva o no debido a esta explicación del significado de un intervalo más amplio descrito, tal como 1-10. Este significado de un intervalo concuerda con el requisito en 35 USC 112 de que la divulgación sea concisa.

20 Además, cuando la palabra "aproximadamente" se usa en el presente documento significa que la cantidad o condición que modifica puede variar algo más allá de lo establecido siempre que se realicen las ventajas de la invención. Prácticamente, rara vez existe el tiempo o los recursos disponibles para determinar con mucha precisión los límites de todos los parámetros de las invenciones, ya que hacerlo requeriría un esfuerzo mucho mayor de lo que puede justificarse en el momento en que la invención se desarrolla para una realidad comercial. El experto en la técnica entiende esto y espera que los resultados descritos de la invención puedan extenderse, al menos algo, más allá de uno o más de los límites descritos. Más adelante, teniendo el beneficio de la descripción de los inventores y la comprensión del concepto inventivo y las realizaciones descritas, incluido el mejor modo conocido por el autor de la invención, éstos y otros pueden, sin esfuerzo inventivo, explorar más allá de los límites descritos para determinar si la invención se realiza más allá esos límites y, cuando se encuentra que las realizaciones no tienen características inesperadas, esas realizaciones están dentro del significado del término "aproximadamente" como se usa en el presente documento. No es difícil para el experto en la técnica u otros determinar si dicha realización es como se esperaba o, debido a una interrupción en la continuidad de los resultados o una o más características que son significativamente mejores que las indicadas por el autor de la invención, es sorprendente y por lo tanto una enseñanza no obvia que da lugar a un mayor avance en la técnica.

25 **Breve descripción de los dibujos**

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

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

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

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

40 La Figura 5 es un dibujo esquemático simplificado de una porción de un sistema de estera no tejida que muestra un sistema adicional para aplicar uno o más tamaños 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.

Descripción detallada de la invención

5 Los presentes métodos pueden usar PI(s) tales como caprolactama, tereftalato de polibuteno (PBT) y otros, y opcionalmente pueden usar mezclas de dichos monómeros que contienen uno o más catalizadores, que incluyen dihidróxido de butilclorotina, titanato de tetraisopropilo, tetrafenil borato de tetrametilamonio, compuestos que contienen aminas terciarias o sales de amonio cuaternario, y compuestos de organoestaño y/o de organotitanato. Los compuestos que contienen estaño pueden incluir óxidos de hidróxido de monoalquilestaño(IV), dihidróxidos de cloruro de monoalquilestaño(V), óxidos de dialquilestaño (IV), óxidos de bistrilquilestaño(IV), tris-alcóxidos de monoalquilestaño(IV), dialcóxidos de dialquilestaño(IV), yalcóxidos de trialquilestaño(IV), entre otros compuestos que contienen estaño. Los ejemplos de compuestos que contienen titanio incluyen compuestos de tetraalcóxido de titanato (*p.ej.*, titanato de tetraisopropilo) y compuestos de titanato de tetralquilo (*p.ej.*, titanato de tetra(2-etilhexilo)), entre otros. Los compuestos representados como Y-(X)_n-A, donde Y es un resto de acoplamiento para unirse con las superficies de las fibras y/o escamas, *p.ej.* vidrio, A representa un catalizador de polimerización por apertura de anillo o un resto PI(s) capaz de participar en una polimerización por apertura de anillo de un monómero cuando se expone a condiciones de polimerización por apertura de anillo, y X es un resto de unión capaz de unir el resto Y al resto A químicamente. El n es un número entero que varía de cero a 3. Cuando n es cero, por ende el resto catalítico es capaz de acoplarse con la superficie de refuerzo. En otra versión de este compuesto, Y también podría reemplazarse por A, en cuyo caso no está necesariamente acoplado a la superficie de refuerzo. Los ejemplos de PI(s) para polimerizar poliamidas incluyen caprolactama protegida terminalmente con diisocianato de N-hexametileno, N-acetilcaprolactama, isoftaloilbiscaprolactama, caprolactama protegida terminalmente con isocianatopropiltrióxido de silano y otros que incluyen N-acilactamas, ésteres de caprolactama e isocianatos bloqueados con lactama presentes en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso del monómero. El uso de estos sistemas de caprolactama de polimerización da como resultado una cinética de reacción de polimerización rápida, una polimerización limpia sin subproductos y un polímero de poliamida 6 cristalino.

10 Los problemas de reticulación y ramificación en la polimerización de Nailon 6, poliamida 6, se pueden evitar mediante el uso de iniciadores de polimerización sin isocianato, tales como acilactamas en combinación con una sal de Grignard de caprolactama como catalizador. El uso de dicho sistema da como resultado una cinética de 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-acetil caprolactama como iniciador.

15 La sal de Grignard de lactama puede ser útil como catalizador. Una sal de Grignard de una lactama puede prepararse de manera segura en una operación de reacción haciendo reaccionar un Mg metálico con un haluro de alquilo o un haluro de arilo y una lactama. Una lactama mostrada por la fórmula I (R es un residuo de hidrocarburo alifático C3-11) se hace reaccionar con Mg metálico 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 Mg metálico que tiene una pequeña cantidad de película oxidada en la superficie y $\geq 90\%$ de pureza puede usarse como el Mg metálico, y puede estar en forma de escamas, polvo, *etc.*, que tiene una gran superficie específica. Se puede usar un hidrocarburo monohalogenado como el hidrocarburo halogenado, y la cantidad utilizada puede ser de 1,0-1,5 moles en función de 1 mol de Mg metálico. Una cantidad de la lactama utilizada puede ser de 0,9-5mol en función de 1 mol de Mg metálico.

20 Los encolados químicos aplicados a las superficies de las fibras, que incluyen las fibras de vidrio y/o escamas de vidrio y otras fibras que contienen sílice y/o alúmina, pueden contener un lubricante, un formador de película y un compuesto de acoplamiento de silano. El lubricante protege la superficie de las fibras, lo cual es esencial para maximizar la resistencia de las fibras y proteger las fibras frente a arañazos, *etc.*, provocados por la abrasión de fricción de fibra a fibra y el equipo de procesamiento. El silano actúa como agente de enlace químico al unirse a la fibra de vidrio y también a la matriz de polímero/copolímero. Los silanos que contienen grupos organosilanos pueden usarse como agentes de acoplamiento para fibras de vidrio y una fase orgánica (*p.ej.* polímero), y sirven para unir covalentemente los grupos orgánicos en el compuesto a grupos en las superficies inorgánicas. El formador de película proporciona el grado deseado de unión entre las fibras en las hebras de fibra para evitar la formación de pelusas y el exceso de filamento durante el procesamiento en las operaciones de los fabricantes de fibras y/o en las operaciones de los fabricantes de materiales compuestos. El encolado también puede contener uno o más compuestos catalizadores de polimerización por apertura de anillo o PBT, o uno o más precursores de los mismos, y, en algunas realizaciones, un compuesto de enlace capaz de unir entre sí el compuesto de silano y el(los) compuesto(s) de PI/catalizador o precursor(es) y a las superficies del(de los) refuerzo(s). Los ejemplos de compuestos de enlace pueden incluir compuestos que contienen un enlace covalente, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alqueno, un grupo amina, o un grupo tiol entre otros restos de enlace que pueden provocar la polimerización de la mezcla de monómero caliente para formar una matriz polimérica alrededor y que se une a las fibras de vidrio de refuerzo. Los encolados se pueden aplicar a las escamas rociando la composición sobre las escamas en un lecho fluido o mezclador seguido por secado.

25 Las composiciones de encolado químico incluyen un vehículo líquido tal como agua, y uno o más PI(s) o uno o más precursores de uno o más PI(s) y también pueden contener opcionalmente uno o más ingredientes funcionales. El encolado puede contener uno o más agentes de acoplamiento de silano, uno o más lubricantes para proteger las superficies de las fibras de daños, y uno o más tensioactivos o agentes humectantes, *etc.*, y también puede contener

opcionalmente uno o más formadores de película resinosos para unir los otros ingredientes a las fibras y también para proporcionar una unión de resistencia deseada entre las muchas fibras en una hebra formada por una pluralidad de fibras procedentes del buje 2.

5 Las presentes realizaciones pueden ser aplicables a una amplia gama de composiciones de encolado siempre que cada una contenga al menos un PI o un catalizador para la polimerización de PBT o de poliamida 6 o al menos un precursor para el al menos uno de dicho PI o catalizador.

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

15 Las composiciones de encolado pueden contener uno o más agentes modificadores de la 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 de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en peso, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 por ciento en peso, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 por ciento en peso de la composición del encolado de conformación en una base de sólidos totales.

20 Las composiciones de encolado pueden contener uno o más lubricantes, para proteger las superficies de las fibras y escamas y para ayudar en la reducción de la fricción de fabricación donde las fibras húmedas se deslizan por, en o sobre guías y otros objetos físicos. Se puede usar una pequeña cantidad, generalmente no más de aproximadamente 0,15 por ciento en peso de la composición de encolado de un lubricante compatible con el líquido en el encolado. Los lubricantes adecuados para este fin incluyen 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 polietilimina poliamida, tal como EMERY 6760 (disponible de Henkel Corp. de Rocky Hill, CT); octilfenoxipolietoxietanol tal como TRITON X100 (disponible de Rohm and Haas de Filadelfia, PA); una polivinilpirrolidona *p.ej.*, una imidazolina, *p.ej.*, un derivado de alquilimidazolina tal como el ablandador catiónico TEGO (disponible de Th.Goldschmidt AG de Essen, Alemania), sales de aminas de ácidos grasos, *p.ej.*, que incluyen un resto de ácido graso que tiene de 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 (pueden formarse por reacción de ácidos grasos con polialquilenpoliaminas), amidas de ácidos grasos solubilizados con ácido (*p.ej.*, amidas de ácidos grasos saturados o insaturados que tienen grupos ácido de 4 a 24 átomos de carbono tal como la amida esteárica), amidas de ácidos grasos poliinsaturados solubilizados con ácido, condensados de un ácido graso y polietilimina y polietiliminas sustituidas con amida, tal como EMERY 6717, un polietilimina parcialmente amidada comercializada por Henkel Corporation de Kankakee, Ill., y ALUBRASPIN 226, disponible de PPG Industries, Inc. de Pittsburg, PA, derivados de alquilimidazolina, que incluyen CATION X, disponible de Goldschmidt Chemical Corporation (véase anteriormente), y 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 con función amino de un polímero aminofuncional que tiene funcionalidad amina primaria o secundaria y el residuo de un resto de ácido graso; y (b) un organoalcoxilano reaccionable con amina y sus productos de hidrólisis. Otros lubricantes incluyen Emerset 2646 y Emerset 2661, disponibles de Emery Industries de Waterloo, IA. Cuando se usan uno o más lubricantes en las composiciones de encolado, la cantidad total de uno o más lubricantes en la composición de encolado puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 por ciento en peso de la composición de encolado de conformación en una base de sólidos totales.

50 Las composiciones de encolado pueden incluir opcionalmente un formador de película para unir físicamente el(los) PI(s), precursor(es) de PI, catalizador(es) o precursor(es) de catalizador a las fibras y escamas. Se pueden utilizar muchos formadores de película, que incluyen FULATEX PD-0166 y FULATEX PN-6019, ambos disponibles en Fuller. 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 del 53,5 al 55,5 por ciento en peso; un pH de 3,5 a 4,5; VINAMUL.TM. 88127 o N.S. 25-1971 disponible de National Starch de Bridgewater, NJ es un copolímero que contiene de aproximadamente 53,5 a 55,5 por ciento en peso de sólidos, y que tiene un pH de 4 a 5; FULATEX PD-0166 y FULATEX PN-6019, que están ambos disponibles en 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 con las siguientes propiedades: contenido en sólidos de 53,5 a 55,5% en peso, viscosidad de 100 a 600 cps, pH de 3,5 a 4,5 y un contenido de monómero residual de 0,5% o menos. Otro formador de película que puede usarse es VINAMUL.TM. 88127 que está disponible de Vinamul U.K. o de National Starch con 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 también

puede ser 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 a 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 encolado, la cantidad total de formador de película presente puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 por ciento en peso, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición del tamaño de conformación en una base de sólidos totales.

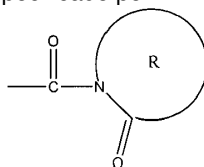
Las composiciones de encolado también pueden contener opcionalmente uno o más agentes emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, modificadores de formadores de película, biocidas y otros auxiliares funcionales de composición de encolado. El encolado también puede incluir un agente de ajuste de pH, tal como un ácido o una base, en una cantidad suficiente para alcanzar un pH deseado, por ejemplo, un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 8,5. Los ejemplos de ácidos incluyen ácido acético, cítrico, sulfúrico, fosfórico y similares. Los ejemplos de bases incluyen hidróxido de amonio e hidróxido de potasio. Cada composición de encolado puede aplicarse a las fibras y escamas y luego secarse estando los sólidos secos del encolado presentes en las fibras y escamas en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, en función del peso de las fibras y escamas secas. Los intervalos adicionales pueden incluir de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso y de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso, medido por un ensayo de pérdidas por ignición (LOI) de los productos de fibra o escamas.

Cuando uno o más PI(s) están presentes en la composición de encolado, la cantidad de sólidos PI totales en el encolado puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 por ciento en peso, en base seca, a aproximadamente 30 por ciento en peso. Los ejemplos de intervalos pueden incluir de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso y de aproximadamente 8 por ciento en peso a aproximadamente 16 por ciento en peso. Cuando uno o más catalizadores están presentes en el encolado, la cantidad puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, en base seca. Los ejemplos de intervalos incluyen aproximadamente de 5 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso y de aproximadamente 8 por ciento en peso a aproximadamente 12 por ciento en peso. Como guía adicional, a continuación, se presentan algunas de las muchas composiciones de encolado posibles.

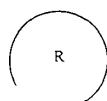
Composición de encolado nº 1:

| 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 desinoizada | 85,63 |

^aElección de silanos tales como producto de reacción de acriloil caprolactama + aminopropiltriethoxisilano o acriloilcaprolactama + mercaptopropiltrimetoxisilano, o metacriloil caprolactama + amino/mercaptosilano o cualquier otro trialcóxisilano que contenga un grupo final especificado por



en donde



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

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

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

Procedimiento:

1. Añadir el formador de película a 2/3 de agua desinoizada y revuelva en un depósito de mezclamiento

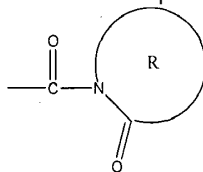
ES 2 786 032 T3

| Ingrediente | % en peso |
|---|-----------|
| 2. Añadir caprolactama silano y continuar la agitación 3. Añadir ácido acético según sea necesario y continuar agitando durante un período de tiempo adecuado para asegurar la hidrólisis del silano (30 minutos-4 horas) 4. Añadir lubricantes y mezclar durante 5 minutos 5. Añadir el resto del agua DI 6. Añadir hidróxido de amonio según sea necesario para asegurar que se alcance el pH objetivo (7-8,5) sin afectar la estabilidad del encolado 7. Grabar el % de sólidos y el pH | |

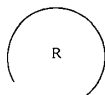
Composición de encolado nº 2:

| 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 |

¹ Elección 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

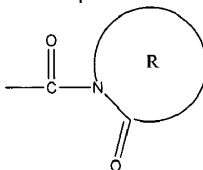


en donde

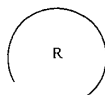


representa una cadena hidrocarbonada cíclica, sustituida o no sustituida, C3 a C12.

^a Elección de silanos tales como producto de reacción de acriloil caprolactama + aminopropiltriethoxisilano, o acriloil caprolactama + mercaptopropiltrimetoxisilano, o metacriloil caprolactama + amino/mercaptosilano o cualquier otro trialkoxisilano que contenga el grupo final especificado por



en donde



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

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

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

Procedimiento- Se puede seguir un procedimiento similar al del Ejemplo 1 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 hasta 90 °C y el iniciador se funde primero antes de añadir 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. Luego se añade el silano y se sigue el resto del procedimiento como para el Ejemplo 1.

Composición de encolado nº 3:

| Ingrediente | % en peso |
|--|-----------|
| Precursor para iniciador para AP Nailon ² | 8 |
| Aminopropiltrióxido de silano * | 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 aminopropiltrióxido de silano, mercaptoproiltrimetoxisilano, acrilol/metacrilol caprolactama, benzoato de etilo o cualquier otra molécula precursora que en una etapa secundaria reaccione con otra molécula tal como la caprolactama u otras para producir un iniciador en la superficie del vidrio.

^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 Epoxy o PU.

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

Procedimiento: se utiliza el procedimiento como se describe en el Ejemplo 2. Si se usa aminopropiltrióxido de silano, la hidrólisis es rápida y el ácido acético no es necesario.

5 Las fibras y/o escamas de refuerzo que se pueden usar incluyen 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, mechas de fibras cortadas o largas, esteras fibrosas no tejidas y telas de fibra tejida. 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 superiores a 30,48 m (100 pies). Las fibras de refuerzo pueden estar secas, pero también pueden contener hasta aproximadamente 0,5 por ciento en 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 menos de 0,1 por ciento en peso de humedad

15 En muchas de las presentes realizaciones, las fibras encoladas se producen y se usan como refuerzos en polímeros formados *in situ* alrededor de las fibras y/o escamas de refuerzo encoladas. En la Figura 1 se muestra un sistema y método útiles para producir las fibras de refuerzo encoladas en forma enrollada. Las fibras 1, que incluyen las fibras de vidrio o polímero, se forman haciendo pasar 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 está fibrando, y las fibras 4 se tiran rápidamente hacia abajo a velocidades superiores a 152,4-304,8 m/min. (500-1.000 pies/min.) a más de 3.048 m/min (10.000 pies/min) para adelgazar las fibras al diámetro deseado y enfriar rápidamente las fibras 4 con aire por debajo de su punto de ablandamiento. Se pulveriza una rociada fina de agua u otro fluido refrigerante sobre las fibras para ayudar a enfriarlas. y las fibras 2 son luego puestas 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 revisten con uno de los encolados químicos de las presentes realizaciones, u otro encolado químico. Los encolados químicos pueden estar basados en agua, pero se pueden usar 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.

25 A continuación, las fibras húmedas revestidas químicamente se ponen en contacto con una polea ranurada 7 que recoge todas las fibras 4 del buje 2 en una o más hebras 9. Una segunda polea ranurada 8, o bien desplazada de la primera polea ranurada 7, o con la(s) hebra(s) 9 pasando por el lado opuesto 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 hasta más de 6.000.

35 En los sistemas para fabricar fibras encoladas o hebras de fibras encoladas, enrolladas, continuas, las fibras 4 y las hebras de fibra 9 pueden ser llevadas a la velocidad deseada por 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 del tamaño deseado. Después de completar el paquete de fibras para hilar 13, la bobinadora de fibras para hilar 10 se indexa para colocar otro mandril rotatorio 11 en el sitio que contiene una cubierta nueva 12 y la(s) hebra(s) 9, se transfieren manual o automáticamente a la cubierta nueva para hacer otro paquete de fibras para hilar e 13 sin interrumpir el tirado de la(s) hebra(s) 9. En lugar de una bobinadora de fibras para hilar, se puede usar un tipo diferente de bobinadora para tortas

enrolladas, bobinas u otras formas de paquete en este sistema. Después de que los paquetes húmedos, *etc.*, se retiran de la bobinadora, se secan para eliminar todo o la mayor parte del vehículo líquido, para completar cualquier o cualesquiera reacciones de acoplamiento y para curar cualquier formador de película en el encolado. Las fibras para hilar o hilos secos se procesan luego para hacer que los productos de fibra de refuerzo y fibra sin hilar de refuerzo e hilo se usen para tejer telas, cortar o usar para hacer piezas y productos de material compuesto de polímero reforzado con fibra.

Otros productos de fibra de refuerzo utilizados para fabricar 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 utilizado 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 partes del sistema están etiquetadas como A, B, C, D y E. La parte A es la parte de formación de fibra del sistema y puede ser la misma que el sistema de formación de fibra que se muestra 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 12,7cm (5 pulgadas) de largo o más largas siendo los ejemplos de longitudes de 0,32cm (0,125 pulgadas), 0,64cm (0,25 pulgadas), 1,27cm (0,5 pulgadas), 1,91cm (0,75 pulgadas), 2,54cm (1 pulgada), 3,18 cm (1,25 pulgadas), 3,81 cm (1,5 pulgadas), *etc.* El cortador 16 que se muestra en la Figura 2 incluye un rodillo guía 17, un rodillo de apoyo 20 con un rodillo de arrastre 19 que avanza contra él y fibras o hebras de fibra 9 en la superficie del rodillo de apoyo. Un rodillo de 45 cuchilla o de corte 21 está configurado para hacer que una pluralidad de cuchillas montadas en el rodillo de cuchilla 21 empujen contra las fibras o hebras de fibra 9 en una superficie elastomérica del rodillo de apoyo 20, penetrando la superficie elastomérica a cierta profundidad, dando como 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 el avance de las fibras o hebras de fibra 9 y pueden incluir un rodillo de aceleración 22, un sensor 22A para iniciar el rodillo acelerador y un manipulador de hebra 18 para llevar a la nueva hebra dentro del punto de contacto entre el rodillo de apoyo 20 y el rodillo de respaldo 19 una vez que la nueva fibra o hebra de fibra esté avanzando a la velocidad deseada.

Las fibras y/o las hebras de fibra cortadas 19 pueden recogerse en una cinta transportadora o cinta transportadora vibratoria y pueden o bien empaquetarse húmedas, usarse húmedas cerca de ahí, o procesarse adicionalmente. La parte D es una parte de secado del sistema. Una opción es alimentar las fibras cortadas y húmedas en un secador como un secador de lecho fluido vibratorio 28, montado sobre una pluralidad de muelles 32 y provisto de uno o más vibradores 30. Las fibras y/o hebras de fibra cortadas, húmedas, se alimentan en un lecho perforado que tiene agujeros de un tamaño de modo que las fibras y/o las hebras de fibra no se caigan a través de éstos, especialmente cuando el aire caliente fluye hacia arriba a través de los agujeros y en la capa vibradora, a menudo suspendida de fibras y/o hebras de fibra cortadas para eliminar el vehículo líquido, completar cualquier o cualesquiera reacciones de acoplamiento y curar cualquier formador de película que esté en la superficie de las fibras. El aire caliente y húmedo se expulsa a través de una chimenea 35, y una cubierta superior 36 contiene las fibras y las hebras de fibra en la secadora 28.

La parte E es una parte opcional de clasificación y empaquetado del sistema. Las fibras y/o hebras de fibra cortadas secas, calientes 48 pueden fluir opcionalmente dentro 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, desechando el material eliminado a través de un conducto 44, y para enfriar las fibras y/o las hebras de fibra de refuerzo cortadas, antes de empaquetarse en paquetes 45.

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

Algunas de las fibras y/o hebras de fibras de refuerzo encoladas de las presentes realizaciones, particularmente las que usan dos o más precursores para el(los) PI(s) pueden usar una aplicación de encolado de dos etapas usando composiciones de encolado diferentes en las dos etapas de encolado. En la Figura 3 se muestra un sistema para usar junto con un sistema para fabricar las primeras fibras encoladas, que incluye los sistemas que se muestran en las Figuras 1 y 2, para fabricar dichas fibras y/o hebras de fibra encoladas duales. Aquí fibras encoladas húmedas 9 encoladas con una composición de encolado tales como las que provienen 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, luego 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 luego en otros rodillos 64 sumergidos en un diferente encolado en un recipiente 62. La(s) fibra(s) y/o hebras de fibra 65 revestida(s) con la segunda composición de encolado se sacan del recipiente 62 mediante una bobinadora o una cortadora 67. A partir de ese momento, las fibras encoladas enrolladas o cortadas se pueden usar, empaquetar en húmedo o paletizar, aglomerar y usar o empaquetar o secar, opcionalmente clasificar y empaquetar como se describe anteriormente en la descripción de las Figs. 1 y 2.

Otros productos de fibra de refuerzo incluyen esteras fibrosas no tejidas y telas de fibra tejida que usan o bien las fibras de refuerzo encoladas 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. Se pueden usar sistemas de tejido para tejer telas y se pueden usar sistemas de formación de esteras o bien húmedos o secos para hacer las esteras fibrosas reforzadas no tejidas. Los sistemas secos pueden incluir sistemas de esteras de hebras cortadas y sistemas de esteras de hebras de fibras continuas. Se pueden usar estos y otros sistemas de esteras de conformación en seco.

La Figura 4 es un esquema de un sistema formador en húmedo para hacer esteras no tejidas multicapa, excepto que contiene un segundo sistema opcional de preparación de material. Las fibras encoladas, u otras fibras y/o hebras de fibras de refuerzo, particuladas o ambas 105 se alimentan, por ejemplo, de forma continua, aunque también se usa preparación de tipo discontinuo, en un despulpador 101 que contiene líquido de formación, tal como un líquido de formación acuoso, que fluye en una tubería de regreso 107. La mezcla tiene lugar en el despulpador 101 con un agitador 103 para formar una suspensión relativamente concentrada que sale del despulpador 101 a través de una tubería 109 y a una bomba 111 que bombea la suspensión concentrada a un depósito colector 113. El líquido de formación se distribuye a la tubería 107 mediante la bomba 125, que bombea el líquido de formación procedente de una tubería 123 y un depósito de desaireación 121. La suspensión concentrada se dosifica fuera del depósito colector 113 mediante una bomba 115 y una válvula de flujo variable 114 donde la suspensión concentrada se diluye sustancialmente con el líquido de formación que pasa a través de la tubería 126 a una bomba de formación 127. La suspensión sustancialmente diluida, puede tener una concentración de sólidos de menos de aproximadamente el 0,04 por ciento, fluye a través de la tubería 116 a un colector de distribución 112 en una caja de formación 117.

La suspensión fluye hacia una cinta de formación permeable en movimiento 20 donde las fibras y cualquier partícula en las suspensiones 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 depósito de desaireación 121. Un ensamble de tubo de succión final 129 debajo de la cinta de formación 120 cerca de donde se retira la red húmeda 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 depósito de desaireación 121. La red húmeda se transfiere luego a una segunda cinta permeable en movimiento 130 que lleva la red húmeda bajo un aplicador 135, tal como un aplicador en cortina, donde se aplica un encolado, con o sin un aglutinante, en una sección de aplicación 131. El exceso de encolado y/o aglutinante se elimina de la red o estera fibrosa, húmeda, con los ensambles de tubos de succión 139 y 141 para reducir el nivel de encolado y/o de aglutinante en la red húmeda al nivel deseado. La red revestida se transfiere luego a una cinta de horno 142 y se pasa a través de un horno 157 donde se seca la estera y se cura cualquier o cualesquiera resinas formadoras de película en el encolado y/o aglutinante. La estera seca 158 se puede enrollar en un rodillo 159 para empaquetado o uso próximo.

Las fibras en las esteras que contienen un aglutinante opcional están unidas con un aglutinante resinoso, pero la estera no tejida no necesita contener ningún aglutinante que no sea un 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, el aglutinante o la combinación se preparan agregando uno o más ingredientes 151 con un líquido 152, tal como agua, a un depósito de mezclamiento 147 que contiene un agitador 149. El exceso de aglutinante, encolado o mezcla eliminado de la red húmeda con las cajas de succión 139 y 141 también puede añadirse al depósito de mezclamiento 147 por medio de la tubería de regreso 143. El encolado mezclado, el aglutinante o la mezcla de los dos se bombea luego con la bomba 153 a un depósito colector 145 para suministrar a una bomba de aplicador 146 que dosifica el encolado, el aglutinante o mezcla de los dos a la velocidad deseada usando la válvula variable 144 al aplicador 135.

En ciertas realizaciones, se puede añadir un segundo encolado a las fibras en una estera no tejida o en una tela tejida. La Figura 5 muestra otro sistema útil para añadir 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 haya secado sobre las fibras en la estera no tejida. Para telas tejidas, el sistema de la Figura 5 se puede usar para añadir una o dos composiciones de encolado diferentes a la tela tejida a medida que 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 de secado 204 lleva la estera no tejida caliente y húmeda 201 a secar pasando por el secador 200 impulsada por una polea posterior 206 montada en el eje 208. La estera caliente y seca 203 que sale del secador luego puede enrollarse en rodillos 220 sobre un mandril 218 soportado por los brazos 219 de una bobinadora, tal como 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 también se pueden hacer mediante un proceso en seco y las esteras hechas mediante procesos en seco pueden incluir esteras de fibra cortada seca y esteras de filamento continuo.

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 aproximadamente $2,53 \times 10^{-5}$ a aproximadamente $7,6199 \times 10^{-4}$ (de aproximadamente 50 a aproximadamente 1500). Por ejemplo, la

permeabilidad de las esteras puede estar en el intervalo de aproximadamente $8,889 \times 10^{-5}$ a aproximadamente $1,15 \times 10^{-3}$ o de aproximadamente $1,015 \times 10^{-4}$ a aproximadamente $4,063 \times 10^{-4}$ metros cúbicos por segundo por centímetro cuadrado (de aproximadamente 175 a aproximadamente 1000) o (de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 pies cúbicos por minuto por pie cuadrado) (ASTM Método de ensayo D737).

5 Con referencia a la Fig. 5, casos en los que la superficie inferior de 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 revestirse con una composición de encolado, tal como mediante el uso de un aplicador de rodillo sobre rodillo 223. En un aplicador de rodillo sobre rodillo 223, un primer rodillo 225 gira en un recipiente 222 que contiene el encolado líquido 224, un líquido, donde el líquido puede ser un medio de agua, y recoge una capa del encolado 224 en la superficie del rodillo 225 y transfiere la capa de encolado 224 a un segundo, rodillo de revestimiento 226. El rodillo de revestimiento 226 "besa" el lado posterior de la estera o tela 203 transfiriendo el encolado a las fibras, y opcionalmente fibras revestidas con aglutinante, en la estera o tela. La cantidad de encolado aplicada a la estera o tela puede controlarse ajustando la concentración del encolado 224 y controlando la cantidad de encolado líquido recogida por el primer rodillo 225. El encolado se mueve rápidamente a través de la estera o tela con el fin de humedecer las fibras y luego se calienta con uno o más calentadores 233, tales como un calentador de aire caliente, que expulsa el agua o el disolvente en el encolado, dejando el PI de caprolactama en las fibras o el aglutinante curado que reviste las fibras. La penetración del tensioactivo en la estera o tela a la superficie opuesta se completa variando una o más de las concentraciones de PA que no es isocianato en el encolado 224, la cantidad de encolado 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 encolado o encolado adicional en la estera o tela de la que se puede aplicar con el aplicador 223, se pueden usar uno o más dispositivos opcionales de revestimiento 227, ya sea en lugar del aplicador 223 o además del aplicador 223. Por ejemplo, se pueden usar uno o más aplicadores de chorro de pulverización 227 comprendidos por un colector 28 y boquillas de chorro espaciadas 30. Por ejemplo, se pueden usar boquillas de chorro que forman una nebulización o atomizan el encolado 224. Este sistema también puede usarse para aplicar un encolado que contiene uno o más precursores para el IP que no es isocianato a la estera o tela 203.

En las realizaciones en las que las fibras en la estera o tela 203 tienen un segundo encolado que contiene un diferente IP de compuesto que no es isocianato o precursor para éste, que se aplica antes del secado final, se muestra un segundo conjunto de aplicadores de encolado 227" seguido 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 superficial o calentadores infrarrojos. En los casos donde la transferencia de encolado no importa, no es necesario que la estera o tela esté completamente seca antes de enrollarla en el rodillo 220, o antes de apilar unas con otras las capas de estera o tela. Donde sea beneficioso aplicar el encolado 224 en la parte superior de la estera o tela 203, el equipo de aplicación se dispone para revestir ese lado en lugar del lado inferior, utilizando, por ejemplo, aplicadores de pulverización por chorro 227, 227".

Las presentes realizaciones simplifican los sistemas y procesos RTM, RIM, VARTM/RIM (RTM o RIM asistido por vacío), pultrusión, moldeo por inyección y bobinado de filamentos al colocar el PI y/o catalizador en la superficie de las partículas de carga y/o pigmento y/o en las fibras y/o escamas de refuerzo. El coste y la complejidad adicional del equipo necesario, tal como depósitos de resina, calentadores, bombas, líneas, válvulas, mezcladores, adicionales, etc, y la eliminación de dicho equipo significa que los costes de mantenimiento, que incluyen la limpieza y el mezclamiento, se reducen sustancialmente. En particular, un proceso tal como el moldeo por inyección reactiva, que comprende un proceso de moldeo por inyección vertical/horizontal modificado, se simplifica significativamente mediante el uso de una superficie de vidrio reactiva. Un sistema de dos componentes presenta desafíos de procesamiento para este proceso debido a las dificultades para lograr una mezcla uniforme en un diseño de husillo de moldeo por inyección.

Se puede usar vidrio reactivo para PA, PBT, PU, otros termoendurecidos y termoplásticos como material de refuerzo para crear materiales compuestos utilizando el proceso de inyección reactiva en un sistema de un recipiente.

Donde hay actualmente los sistemas complejos, las presentes realizaciones liberan uno o más monómeros o partes de mezcla de monómeros del sistema para permitir que mediante el sistema de moldeo se fabrique piezas y/o productos laminados o sobremoldeados utilizando la primera inyección para producir un Nailon 6 o núcleo o capa de PBT y luego, en el momento apropiado, después de haber utilizado el otro equipo de monómero o de mezcla de monómero para hacer una segunda inyección de poliuretano o PBT para producir una superficie externa o segunda capa que tiene propiedades mejoradas que incluyen una o más propiedades de absorción de humedad, lisura, nivel de dureza etc. En otras realizaciones, un núcleo termoendurecible fuerte puede sobremoldearse con una cubierta termoplástica más resistente al impacto y más fuerte. Los ejemplos describirán algunas de las opciones para fabricar diferentes laminados y piezas de materiales compuestos utilizando un sistema de múltiples componentes en el que la carga, el pigmento y/o el material de refuerzo es reactivo y puede ser, por ejemplo, un material de vidrio.

Ejemplo 1 (no es según la invención)

Las fibras de vidrio o escamas en forma de tela tejida o estera no tejida o una combinación de ambas se colocan en un molde. Se utilizan varias capas de tela o estera para lograr una carga de vidrio de > 50%. El vidrio contiene del 1 al 3% en peso de PI residuo de caprolactama protegida terminalmente con isocianato de trietoxipropilsilano en las superficies de refuerzo. El PI está unido al vidrio a través del enlace silano. Usando un proceso de moldeo por inyección reactiva en la configuración horizontal o vertical, se inyecta una mezcla de caprolactama y catalizador de caprolactama de sodio (1-3% en peso con respecto a la caprolactama) usando un sistema de un recipiente. La mezcla se alimenta como un sólido y se funde durante el proceso de transferencia en el que los elementos de husillo transportan la mezcla al molde y la mezcla se inyecta y humedece las capas de tela de fibra de vidrio en el molde. El molde se mantiene a 160 °C y se permite la polimerización durante 4-10 minutos. El producto resultante es un material compuesto de Nailon 6 reforzado con vidrio.

Una variante de este ejemplo es el proceso de producir un material compuesto de PBT reforzado con fibra de vidrio. En este caso, las fibras de vidrio tienen en sus superficies 0,5-3 % en peso, basado en el peso seco de las fibras, de catalizador dihidróxido de clorobutilestaño. El monómero de tereftalato de butileno cíclico se inyecta luego en el tejido de fibra de vidrio conformado utilizando el sistema de moldeo por inyección de un recipiente, que es adecuado debido al uso de fibras reactivas. Se permite la polimerización en el molde a 190-210 °C durante 4-10 minutos para producir un material compuesto de PBT reforzado con fibra de vidrio.

Ejemplo 2

En un sistema de inyección/infusión de dos componentes, las fibras de vidrio encoladas con un compuesto de PI con base de silano para la polimerización de caprolactama se colocan en un molde que se mantiene a 160 °C. El PI con base de silano es el producto de reacción del mercaptopropiltrimetoxisilano y la acrilolcaprolactama y está presente en el intervalo de 1 a 3 por ciento en peso basado en el peso seco de las fibras de vidrio, en las superficies de fibra de vidrio como un residuo seco. Desde un recipiente de fusión, la caprolactama mezclada con un catalizador de bromuro de magnesio-caprolactama (2 a 4% en peso) se inyecta/infunde en las fibras de vidrio reactivas previamente colocadas en el molde y se permite que tenga lugar la polimerización. Después de dejar suficiente tiempo para completar la polimerización (4-10 minutos), la mezcla del segundo recipiente de fusión, compuesta por monómero de tereftalato de butileno cíclico y un catalizador de titanato de tetra-isopropilo (0,3 a 2% en peso) se inyecta/infunde sobre el material compuesto de poliamida. Esta mezcla luego se polimeriza en el molde a 190-210 °C y forma una capa superior de PBT intercalando el material compuesto de poliamida. Esta estructura tipo sándwich proporciona el beneficio de un núcleo de poliamida resistente con una cubierta de PBT fuerte sobre o alrededor del núcleo.

Ejemplo 3

Este ejemplo es similar al Ejemplo 2, y es para un proceso de pultrusión basado en inyección. Se extrae a través de una boquilla las fibras de vidrio reactivas continuas en forma de mechas reactivas y/o estera de vidrio reactiva y/o tela de fibra de vidrio reactiva, encoladas para la polimerización de poliamida que comprende de 1 a 3 por ciento en peso de un residuo de PI de caprolactama protegida terminalmente con hexametilendiisocianato. Se inyecta una mezcla de caprolactama y catalizador de Na-caprolactama (1 a 3% en peso) en las fibras de vidrio reactivas para provocar la polimerización a 160 °C con una velocidad de extracción suficiente para permitir de 4 a 10 minutos para que se produzca la polimerización. En otro punto a lo largo de la matriz, se inyecta la mezcla de monómero de tereftalato de butileno cíclico y de 0,5 a 2% en peso de catalizador de dióxido de dibutilestaño para formar una capa de PBT sobre o alrededor del material compuesto PA 6 y se calienta a 190-210 °C para polimerizar el PBT. La velocidad de extracción y la longitud de la boquilla se ajustan para permitir de 4 a 10 minutos para el proceso de polimerización de PBT. Opcionalmente, el material compuesto pasa por un proceso de post-curado, ya sea de forma continua en una boquilla o como un proceso independiente en un horno a 160-200 °C para completar la polimerización.

Ejemplo 4

En un sistema de inyección/infusión de 3 componentes, las fibras de vidrio reactivas que contienen un 1 a 3% de PI de N-mercaptopropilureido (isocianato de tolueno protegido terminalmente con caprolactama) propiltrimetoxisilano, para la polimerización de PA 6, con residuos en sus superficies se convierten en una tela, conformada y fijada en un molde. La caprolactama, mezclada con 1 a 3% de catalizador de Na-caprolactama en forma fundida, se inyectó desde un recipiente en el tejido reactivo y se permitió la polimerización en las superficies de las fibras de vidrio a 160 °C durante 4-10 minutos produciendo una pieza de material compuesto de PA 6 reforzada con fibra de vidrio. Sobre esa pieza de material compuesto, se procesó un sistema de material termoendurecible estándar tal como epoxi/poliéster/viniléster en un proceso de dos recipientes que incluía la resina y el endurecedor. La matriz termoendurecida se formó luego sobre el núcleo de PA 6 proporcionando una superficie dura sobre un material resistente de núcleo interno de PA 6 reforzado con fibra de vidrio.

Ejemplo 5

Similar al ejemplo 4, pero las fibras de vidrio se encolaron con un 0,5 a un 3% de catalizador de dihidróxido de clorobutilestaño para la polimerización de CBT para formar fibras reactivas. Estas fibras de vidrio reactivas, en forma de mechas o hilo, se tejieron formando una tela y esta tela de fibra de vidrio reactiva se colocó en un molde para

5 formar una parte reforzada. A continuación, se inyectó/infundió tereftalato de butileno cíclico sobre la tela de vidrio reactiva y se permitió que tuviera lugar la polimerización de PBT a 190-210 °C durante 4-10 minutos. Finalmente, se formó una matriz termoendurecida sobre el núcleo de PBT reforzado con vidrio. En una modificación de esta realización, la matriz termoendurecida contenía fibras de vidrio reactivas que tenían un catalizador como residuo de un encolado que contenía el catalizador en las superficies de las fibras. Otras modificaciones utilizaron escamas de vidrio reactivas en lugar de las fibras reactivas, ya sea en la primera etapa, la etapa de sobrecapa o ambas.

Ejemplo 6

Este ejemplo fue similar a los ejemplos 4 y 5, pero en lugar de los sistemas de epoxi/viniléster/poliéster, se procesó un sistema de poliuretano sobre el núcleo termoplástico reforzado con vidrio.

10 **Ejemplo 7**

15 En una primera etapa, se colocó en el molde una tela de fibra de vidrio con el residuo del componente reactivo sobre las fibras y se inyectó el monómero para que reaccionara con el componente reactivo para formar una capa núcleo de material compuesto termoplástico reforzado. El molde se construyó como un plato giratorio de dos cavidades que podía girar 180 °. Se colocó una segunda capa de un material de refuerzo reactivo diferente, tal como una estera no tejida de fibra de vidrio reactiva y/o un velo superficial de tela no tejida de fibra de vidrio reactiva en la segunda parte externa del molde y rodeó el núcleo después de cerrar la herramienta. Luego, se inyectó un segundo componente de monómero (sustancia química diferente o sustancia química similar pero modificada tal como pigmentada, endurecida u otro tipo de modificación) en la estera y/o velo no tejido de fibra de vidrio reactiva.

20 El primer componente reactivo fue fibras de vidrio encoladas con PI de de benzoil caprolactama al 0,5 a 3%. La mezcla de inyección estaba compuesta por monómero de caprolactama y catalizador de MgBr-caprolactama al 1-4%, y se permitió que se produjera la polimerización a 160 °C durante 4-10 minutos.

El segundo componente reactivo fue una fibra de vidrio encolada con catalizador de etóxido de tributilestaño al 0,5 a 3%. La mezcla de monómeros estaba compuesta por tereftalato de butileno cíclico y otros aditivos, tales como cargas y pigmentos. Las condiciones de polimerización fueron 190-210 °C durante 4-10 minutos.

25 **Ejemplo 8**

Se produjo una parte de manera similar a la del Ejemplo 7, pero en este caso, se usó una espuma en partes del componente. El componente espumante, por ejemplo, un termoplástico con un agente espumante o con gas, se inyectó primero en el molde y se dejó expandir. Luego, la segunda etapa de moldeo incluyó el material de refuerzo reactivo y el monómero se inyectó en un espacio adicional alrededor del material espumado.

30 **Ejemplo 9**

35 En los casos en que el uso del Ejemplo 8 no es deseable porque la espuma colapsaría debido a la temperatura de reacción del monómero, este ejemplo ofrece una solución. Para evitar el colapso de la espuma, el material de refuerzo reactivo se coloca primero y luego se inyecta el monómero en el refuerzo reactivo para formar el material compuesto de polímero reforzado. Las partes donde se deseaba un material espumado se mantuvieron abiertas mediante el uso de núcleos o bloques removibles en la forma de la(s) parte(s) espumadas deseadas. Luego se sacaron los núcleos del molde y se inyectó el material espumante llenando los huecos que dejaron los núcleos. En lugar de núcleos o bloques, se podría usar una segunda mitad de herramientas que comprende un molde rotatorio.

40 Son posibles una multitud de otras realizaciones que incluyen, pero no se limitan 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 utilizado para reforzar, estabilizar y/o colorear y/o texturizar piezas o productos de material compuesto termoplásticos y termoendurecidos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un compuesto reforzado de múltiples componentes, comprendiendo el método:

(i) formar un primer componente reforzado con partículas, en el que el primer componente reforzado con partículas se forma mediante un primer proceso, que comprende:

5 - proporcionar partículas reactivas que tienen un promotor de polimerización reactiva químicamente unido o aplicado sobre una superficie de las partículas reactivas;

- poner en contacto las partículas reactivas con una disolución de resina que comprende monómeros de un polímero, en donde el promotor de polimerización promueve la polimerización de los monómeros; y

10 - polimerizar la disolución de resina para formar una matriz polimérica alrededor de las partículas reactivas y formar el primer componente reforzado con partículas; y

(ii) formar un segundo componente que contiene polímero en contacto con el primer componente reforzado con partículas mediante

- introducir una segunda disolución de resina que comprende monómeros de un polímero; y

15 - polimerizar la segunda disolución de resina para formar el segundo componente que contiene polímero que comprende un polímero termoendurecido

o

- poner en contacto el primer componente reforzado con partículas con un material termoplástico; y

20 - solidificar el material termoplástico en contacto con el primer componente reforzado con partículas para formar el segundo componente que contiene polímero que comprende un polímero termoplástico, incluyendo la solidificación del material termoplástico enfriar el polímero termoplástico hasta una temperatura en la que se solidifica para formar el segundo componente que contiene polímero.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el promotor de polimerización comprende un iniciador de polimerización que inicia la polimerización de monómeros de caprolactama y en donde la disolución de resina comprende monómeros de caprolactama.

25 3. El método de la reivindicación 1, en donde el promotor de polimerización comprende un catalizador de polimerización que cataliza la polimerización de tereftalato de 1,4-butileno cíclico (CBT) en tereftalato de polibutileno (PBT).

4. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas reactivas comprenden fibras de vidrio o escamas de vidrio encoladas con una composición de encolado que comprende el promotor de polimerización.

30 5. El método de la reivindicación 1, en donde el método comprende además activar el promotor de polimerización sobre la superficie de las partículas reactivas para hacerlas el promotor de polimerización reactivo.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la formación del segundo componente que contiene polímero en contacto con el primer componente reforzado con partículas, comprende:

- poner en contacto el primer componente reforzado con partículas con un material termoplástico; y

35 - solidificar el material termoplástico en contacto con el primer componente reforzado con partículas para formar el segundo componente que contiene polímero que comprende un polímero termoplástico, seleccionándose el material termoplástico del grupo que consiste en un termoplástico líquido, y partículas de un termoplástico.

40 7. El método de la reivindicación 6, en donde el material termoplástico comprende una segunda disolución de resina que incluye monómeros de un polímero termoplástico, y en donde la solidificación del material termoplástico comprende polimerizar los monómeros para formar el segundo componente que contiene polímero.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el segundo componente que contiene polímero es un material compuesto reforzado con partículas que comprende fibras o escamas de refuerzo.

45 9. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto reforzado de múltiples componentes comprende un núcleo del primer componente reforzado con partículas que incluye un polímero termoplástico, y una capa externa del segundo componente que contiene polímero que incluye un polímero termoendurecido.

10. Un método para producir un material compuesto reforzado de múltiples componentes, comprendiendo el método:

(i) formar un primer componente que contiene polímero; y

(ii) formar un segundo componente reforzado con partículas en contacto con el primer componente que contiene polímero, en donde el segundo componente reforzado con partículas se forma mediante un proceso, que comprende:

- 5
- proporcionar partículas reactivas que tienen un promotor de polimerización reactiva químicamente unido o aplicado sobre una superficie de las partículas reactivas;
 - poner en contacto las partículas reactivas con una disolución de resina que comprende monómeros de un polímero, en donde el promotor de polimerización promueve la polimerización de los monómeros;
 - introducir la mezcla de las partículas reactivas y la disolución de resina en el primer componente que contiene polímero; y
- 10
- polimerizar la disolución de resina para formar una matriz polimérica alrededor de las partículas reactivas y formar el segundo componente reforzado con partículas en contacto con el primer componente que contiene polímero.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la formación del primer componente que contiene polímero, comprende:
- 15
- introducir una disolución de resina termoendurecida que comprende monómeros de un polímero; y
 - polimerizar la disolución de resina termoendurecida para formar el primer componente que contiene polímero que comprende un polímero termoendurecido.
12. El método de la reivindicación 10, en donde el polímero termoendurecido comprende un polímero de epoxi, un polímero de poliéster, o un polímero de viniléster.
- 20
13. El método de la reivindicación 10, en donde el primer componente que contiene polímero comprende fibras o escamas de refuerzo.
14. El método de la reivindicación 10, en donde el promotor de polimerización comprende un iniciador de polimerización que inicia la polimerización de monómeros de caprolactama, y en donde la disolución de resina comprende monómeros de caprolactama.
- 25
15. El método de la reivindicación 14, en donde la disolución de resina comprende además un catalizador de polimerización.
16. El método de la reivindicación 10, en donde el promotor de polimerización comprende un catalizador de polimerización que cataliza la polimerización de tereftalato de 1,4-butileno cíclico (CBT) en tereftalato de polibutileno (PBT).
- 30
17. El método de la reivindicación 10, en donde las partículas reactivas comprenden fibras de vidrio o escamas de vidrio encoladas con una composición de encolado que comprende el promotor de polimerización.
18. El método de la reivindicación 10, en donde la etapa de introducir la mezcla de las partículas reactivas y la disolución de resina en el primer componente que contiene polímero, comprende inyectar la mezcla en un molde que contiene el primer componente que contiene polímero, y en donde la etapa de polimerización de la disolución de resina comprende calentar la disolución de resina hasta una temperatura de polimerización donde las partículas reactivas promueven espontáneamente la polimerización de los monómeros en la disolución de resina.
- 35
19. El método de la reivindicación 10, en donde el material compuesto reforzado de múltiples componentes comprende un núcleo del primer componente que contiene polímero que incluye un polímero termoendurecible, y una capa externa del segundo componente reforzado con partículas que incluye un polímero termoplástico.
- 40
20. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas reactivas son fibras de vidrio, comprendiendo el método:
- (i) formar un primer componente reforzado con vidrio, en donde el primer componente reforzado con vidrio se forma mediante un primer proceso, que comprende:
- proporcionar fibras de vidrio que tienen un promotor de polimerización reactivo químicamente unido o aplicado sobre una superficie de las fibras de vidrio;
- 45
- poner en contacto las fibras de vidrio con una disolución de resina que comprende monómeros de un polímero, en donde el promotor de polimerización promueve la polimerización de los monómeros; y
 - polimerizar la disolución de resina para formar una matriz polimérica alrededor de las fibras de vidrio y formar el primer componente reforzado con vidrio;
- (ii) formar un segundo componente que contiene polímero en contacto con el primer componente reforzado con vidrio.

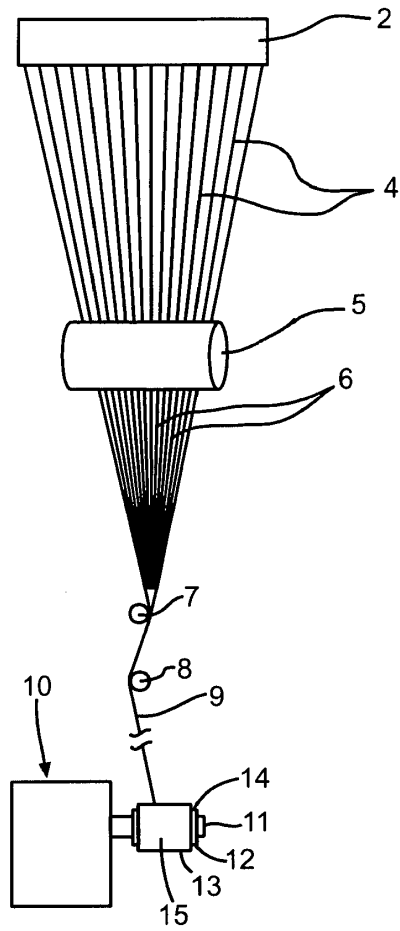


FIG. 1

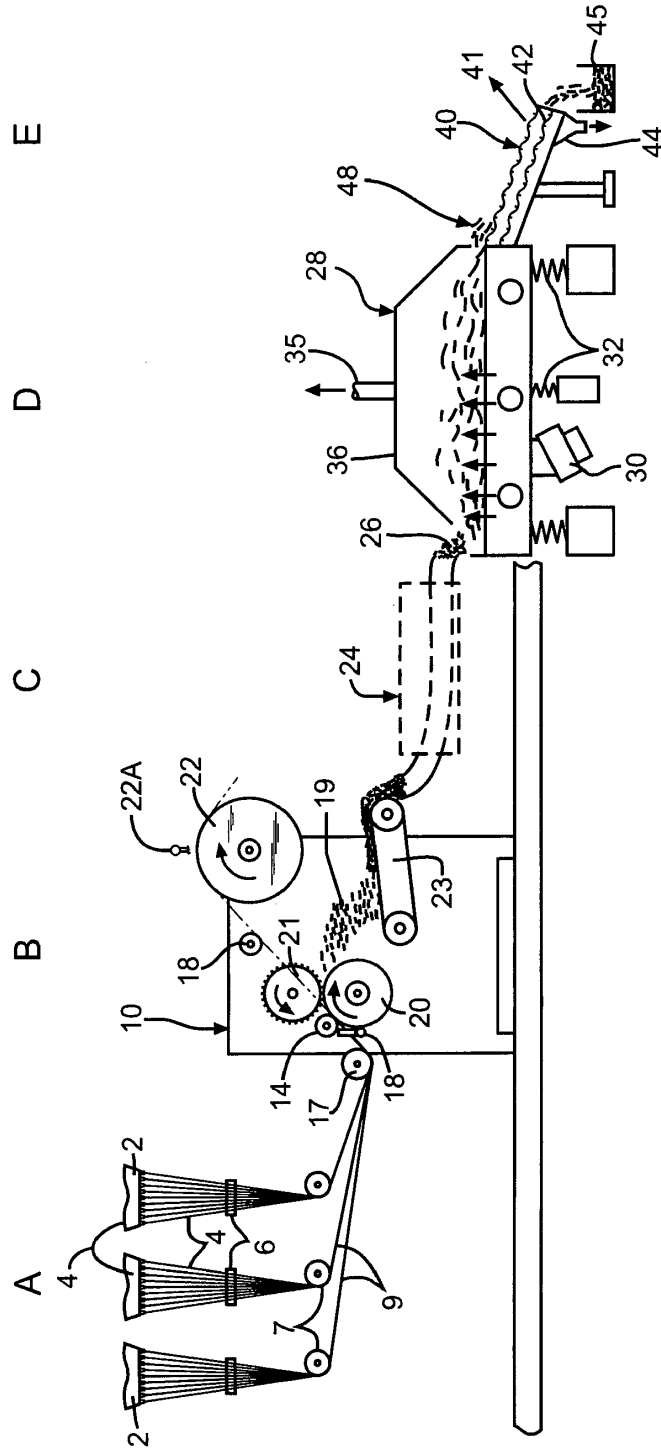


FIG. 2

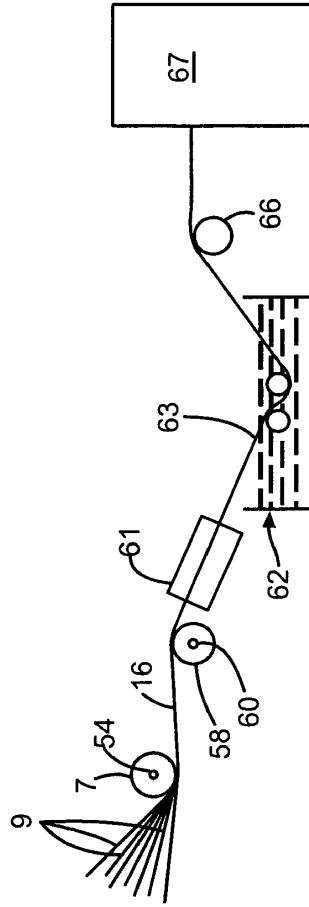


FIG. 3

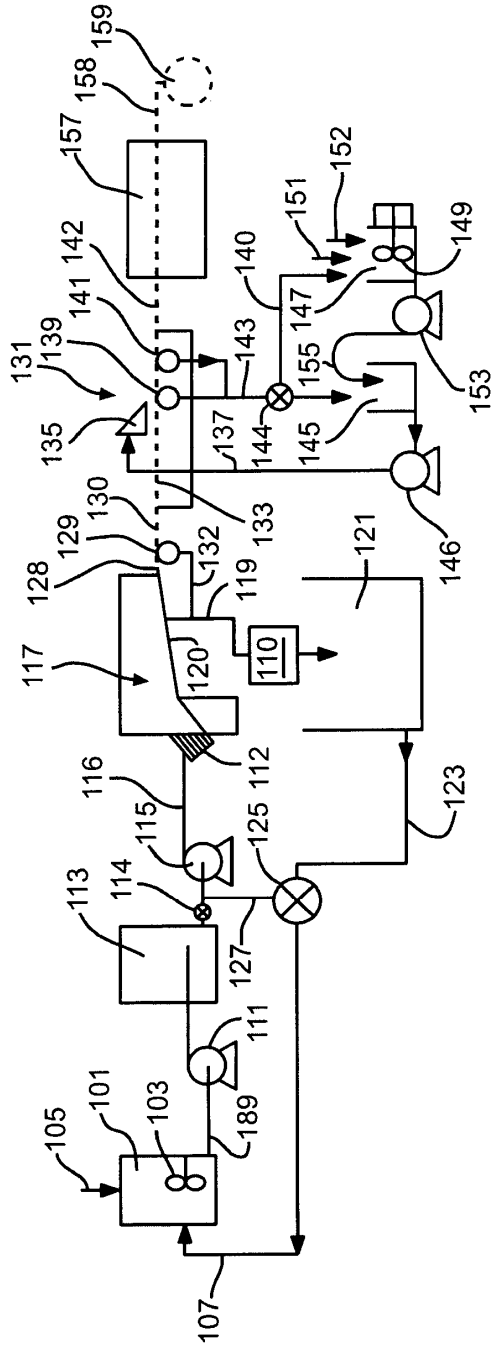


FIG. 4

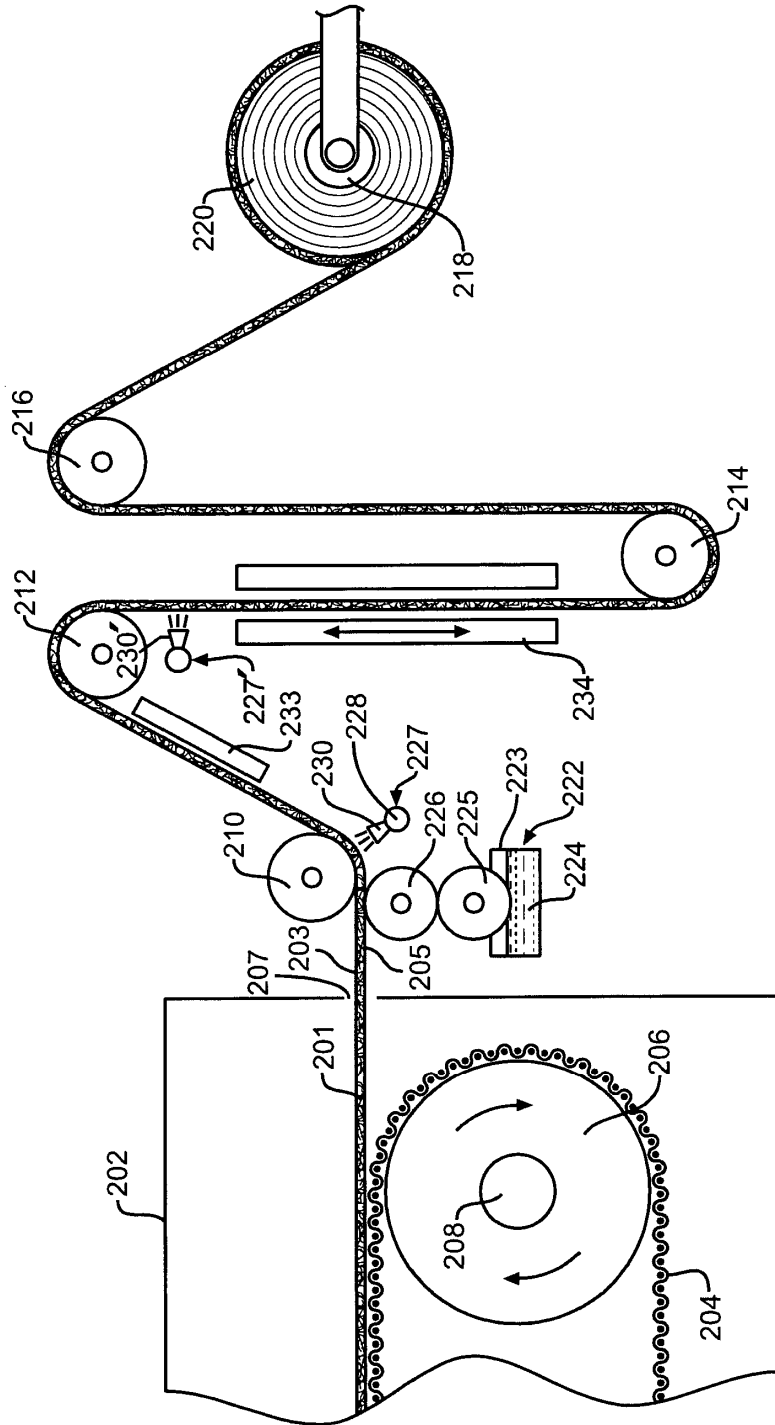


FIG. 5

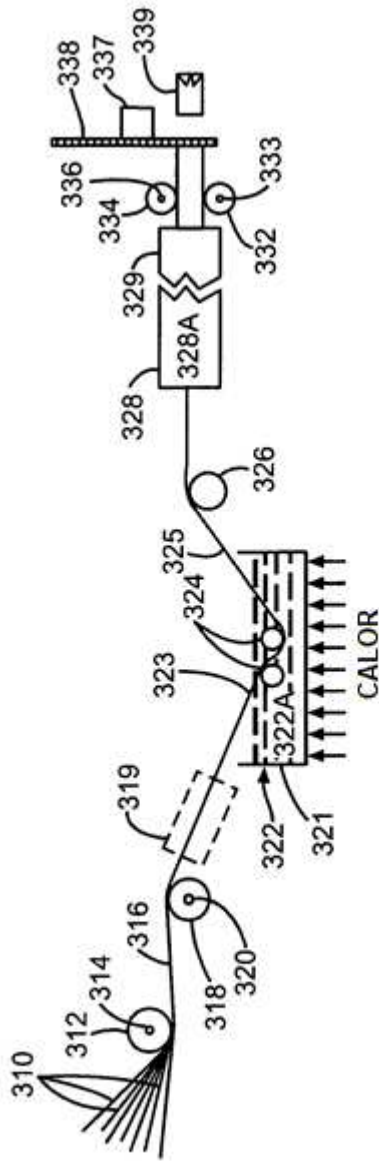


FIG. 6

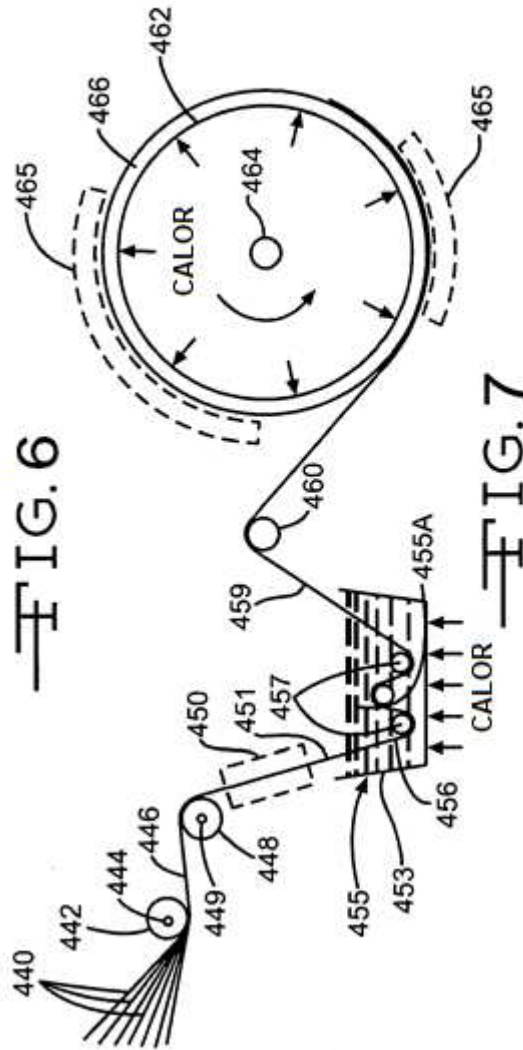


FIG. 7