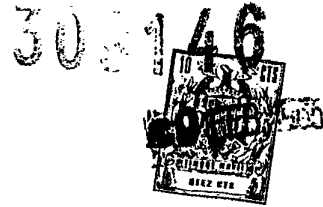


PATENTE DE INVENCION.

Your Case No. 33601/RE-2942



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de preparación de composiciones políme  
ras reforzadas"

*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente  
en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, -  
Missouri, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con composi -  
ciones polímeras reforzadas y con un perfeccionado  
procedimiento de preparación de tales composiciones.  
Mas particularmente, esta invención se relaciona con  
5. el uso de ortosilicatos tetraalquílicos como surfac



tantes y agentes de separación de moldes en la preparación de composiciones polímeras reforzadas.

5. Es un objeto de esta invención proporcionar un perfeccionado procedimiento de preparación de composiciones polímeras que contengan cantidades principales de agentes reforzadores.

10. Otro objeto de esta invención es la provisión de materiales surfactantes que reduzcan la tensión superficial y disminuyan la viscosidad de monómeros y prepolímeros que contienen cantidades principales de agentes reforzadores.

15. Otro objeto de esta invención es la provisión de agentes de separación de moldes que pueden incorporarse en composiciones monómeras y prepolímeras y que emigran a la interfase de la superficie de moldeo del polímero para proporcionar una eficaz separación del molde.

20. Otro objeto es la provisión de composiciones polímeras reforzadas dotadas de incrementada resistencia a las flexiones y de incrementado módulo.

25. Otro objeto de la invención es la provisión de ortosilicatos tetraalquílicos que ejerzan una doble función como surfactantes y como agentes de separación de moldes en la preparación de composiciones polímeras que contengan una proporción principal de agente reforzador.

30. Otro objeto de la invención es la provisión de un perfeccionado procedimiento de preparación de composiciones polilactámicas reforzadas que contienen cantidades principales de agentes reforzadores.

3 091 46

- 3 -



- Los términos agente reforzador y medio re -  
forzador se aplican a las sustancias cuya incorpora -  
ción en un sistema polímero proporciona un acentuamien -  
to de las propiedades mecánicas del producto, consigui -  
do al menos en parte mediante incorporación de un agen -  
te acoplador, a distinción de los materiales que sir -  
ven sólomente como rellenos o diluentes. Como el re -  
fuerzo producido mediante la práctica de esta inven -  
ción se consigue por enlace químico, los términos com -  
posición polímera reforzada y polímero reforzado se re -  
fieren a las composiciones que comprenden un polímero  
y agente reforzador, en las que el agente reforzador -  
está químicamente ligado, al polímero a través de un  
tercer componente al que se hace referencia por agente  
de acoplamiento. Un agente de acoplamiento es un com -  
puesto que contiene dos o mas grupos reactivos, uno de  
los cuales por lo menos es capaz de reaccionar con el  
polímero, y uno por lo menos de los cuales es capaz de  
reaccionar con un agente reforzador.
- Es sabido que las composiciones polímeras -  
pueden llenarse con sustancias no polímeras, es decir  
materiales que no entran en el procedimiento de polime -  
rización pueden mezclarse con la alimentación monómera  
o producto polímero para formar productos acabados uni -  
formes. El límite superior de relleno que puede emplear -  
se en tales mezclas sin afectar adversamente a las pro -  
piedades mecánicas del producto es bajo. Las resisten -  
cias tensil y flexiva tienden a descender brúscamente  
a concentraciones relativamente bajas de relleno. Se -  
ha descubierto ahora la posibilidad de enlazar química



mente un polímero y un mineral inorgánico de manera -  
que el material inorgánico no funcione ya como mero  
relleno sino que de hecho pase a formar parte de la  
composición polímera. La adecuada combinación de polí-  
5. mero y agente reforzador se consigue mediante un ter-  
cer componente conocido por agente acoplador. Las pro-  
piedades mecánicas del polímero no disminuyen al au-  
mentarse las proporciones de relleno cuando se emplea  
un adecuado agente acoplador, sino que por el contra-  
10. rio son notablemente mejoradas con elevadas proporció-  
nes de agente reforzador.

Aunque el vidrio fibroso puede emplearse en  
ciertos polímeros para incrementar las resistencias -  
tensil y flexiva sin el uso concurrente de un agente  
15. acoplador, esas mejoras en el producto no se han obte-  
nido mediante el empleo de materiales granulares. La  
razón de que los polímeros granularmente rellenos ex-  
hiban una resistencia disminuída se debe al hecho de  
que un relleno desmenuzado en un polímero en cuanto a  
20. características de sustentación de cargas. Mas bien,  
el constitutivo polímero es principalmente determina-  
tivo de las resistencias tensil y flexiva y módulos -  
de la composición. Por consiguiente, un producto polí-  
mero relleno que contenga menos polímero por unidad -  
25. de volumen del producto que un polímero sin rellenar,  
posee ordinariamente unas propiedades físicas inferio-  
res a las del polímero sin rellenar, particularmente  
en concentraciones de relleno granular del 50% aproxi-  
madamente o mas. El refuerzo de composiciones políme-  
30. ras por medio de partículas granulares, a diferencia

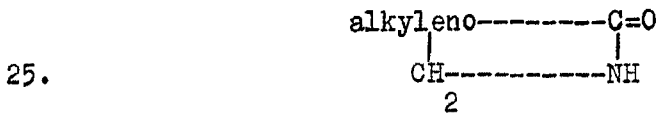
3 091 46



de partículas fibrosas, es deseable, puesto que una mezcla mineral granular-monomero o prepolímero es mas fluida, y por consiguiente mas fácilmente fundida o moldeada, que una mezcla que contenga una cantidad -  
 5. equivalente de un material fibroso.

Las composiciones polímeras de esta invención comprenden poliamidas reforzadas con minerales inorgánicos que son químicamente unidos a la poliamida a través de agentes acopladores, cuyos agentes acopladores contienen por lo menos un grupo, preferiblemente un grupo amino primario o secundario, capaz de reaccionar con la poliamida, y por lo menos un grupo, preferiblemente un grupo oxisilano sustituido, es decir  $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{OZ}$ , donde Z es un radical hidrolizable, capaz de reaccionar con el mineral. Un grupo oxisilano preferido para su empleo en esta invención es un grupo trioxisilano tri-sustituído, es decir  $-\overset{|}{\text{Si}}-(\text{OZ})_3$ .

Las poliamidas útiles en las composiciones preparadas de acuerdo con esta invención se producen en una polimerización sustancialmente anhidra y catalizada con bases, de monómeros lactámicos. Adecuados monómeros lactámicos que pueden emplearse se caracterizan por la fórmula general:



en la que el grupo alquilénico contiene de 2 a 11 átomos de carbono. Un monómero preferido es el épsilon-caprolactama. Los monómeros lactámicos incluyen, además del epsilon-caprolactama, la alfa-pirrolidona, piperi-

30.

3 091 46



- dona, valerolactama, caprolactamas distintos al epsi -  
lon-isómero, isoximas metil-ciclohexanónicas, isoxima -  
ciclooctanónica, isoxima ciclodecanónica, isoxima ci  
clododecanónica, etc. La patente estadounidense número  
5. 3.017.392 describe una polimerización lactámica que es  
útil para producir las composiciones de esta invención.  
Las patentes estadounidenses números 3.017.391; -  
3.018.273 y 3.028.369 describen procedimientos y modifi  
caciones alternativos que pueden incorporarse en nues-  
10. tro procedimiento inventivo. Se entiende que esta inven  
ción es aplicable a todas las polimerizaciones amidas -  
sustancialmente anhídras y catalizadas con bases. Una  
poliamida específica a la que es particularmente aplica  
ble esta invención es la policaprolactama (comúnmente -  
15. conocida por nylon 6).

- Las poliamidas pueden ser lineales o transver  
salmente enlazadas. Hemos observado que una poliamida -  
transversalmente enlazada proporciona cierta mejora en  
las propiedades físicas, particularmente resistencia a  
20. los golpes, pero las poliamidas lineales pueden refor  
zarse también por nuestro procedimiento. El grado máxi  
mo de enlace transversal tolerable en el polímero depen  
de del propuesto uso de la composición terminada. Un en  
lace transversal incrementado produce composiciones de  
25. elevada resistencia a los golpes y con resistencia fle  
xiva y módulo algo reducidos. Por consiguiente, el con  
trol del enlace transversal proporciona una variable -  
que permite producir a voluntad la poliamida para obte  
ner una composición de las deseadas propiedades. El gra  
30. do mínimo de enlace transversal es el necesario para -

3 091 46



- proporcionar una poliamida con un peso molecular efectivo de 10.000 aproximadamente o mas, y preferiblemente de 12.000 ó mas. Por consiguiente, una poliamida lineal con un peso molecular de alrededor de 10.000 ó mas no
5. necesita ser transversalmente enlazada, en tanto que un polímero de inferior peso molecular, por ejemplo un polímero de un peso molecular de 5.000 ó menos, se utilizaría mejor en la práctica de nuestra invención si fuese subsiguientemente enlazado transversalmente para proporcionar una composición en la que el constitutivo polímero tenga un peso molecular efectivo de 10.000 aproximadamente ó mas. Son bien conocidos en el arte, adecuados agentes de enlace transversal y pueden emplearse aquí de manera convencional. Dos compuestos que han sido empleados conjuntamente con promotores polifuncionales, incluyen a la polietilenoimina y al tetra-(3-amino propóximetil)metano. Además, el enlace transversal puede conseguirse mediante el acoplador por hidrólisis de grupos silanoles para formar enlaces silxanos, es decir
10.  $\text{-Si-O-Si-}$  y mediante el uso de promotores polifuncionales, tales como los diisocianatos y triisocianatos.
15. Aunque la presente invención se realiza preferiblemente con polilactamas reforzadas, podemos emplear los ortosilicatos tetralquílicos como surfactantes y agentes de separación de moldes para la preparación de otros polímeros reforzados. Ejemplos de sistemas polímeros que pueden emplearse incluyen los poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, las resinas epoxílicas, resinas estirénicas tales como polistireno, copolímero de
20. estireno/acrilonitrilo, copolímero de estireno/butadieno,
- 25.
- 30.

309143



terpolímero de estireno/acrilonitrilo/butadieno, fenol formaldehído, las resinas fenolformadehídicas, amino - plásticos tales como las resinas de urea y las de melamina, poliglicoles y los otros sistemas de polimerización que pueden utilizar un promotor, regulador, inhibidor, estabilizar u otro aditivo que se incorpora químicamente en la cadena polímera durante la reacción de polimerización.

Los agentes de refuerzo de la presente invención pueden seleccionarse de una serie de minerales, -  
10. principalmente metales, óxidos metálicos, sales metálicas tales como aluminatos y silicatos metálicos, otros materiales silíceos y mezclas de ellos. Generalmente, -  
los materiales que tienen o pueden adquirir una superficie alcalina tras su tratamiento con una base los mejor adecuados para las composiciones polímeras reforzadas. Como los silicatos metálicos y materiales silí -  
15. ceos tienen ordinariamente o pueden adquirir con facilidad la deseada superficie alcalina, una preferida -  
mezcla mineral para uso en esta invención es una que -  
20. contenga una cantidad principal, es decir mas del 50% en peso., de silicatos metálicos o materiales silíceos. Los materiales de tales características se preparan debido a la facilidad con que pueden acoplarse al polímero. Sin embargo, pueden emplearse como componentes reforzadores otras sustancias tales como alúmina, que se acoplan a un polímero mediante el empleo de superiores niveles de agentes acopladores, cuyas sustancias pueden usarse aisladamente o preferiblemente combinadas -  
25. con otros minerales que sean mas susceptibles de acco -  
30.



- plamiento, y mas preferiblemente combinadas en proporciones menores, es decir porcentajes inferiores al 50% del material reforzador total. Un ejemplo de tal material útil como agente de refuerzo, con el que puede mezclarse
5. alúmina, es el feldespatos, un mineral cristalino igneo que contiene aproximadamente un 67% de  $\text{SiO}_2$ , aproximadamente un 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y aproximadamente un 13% de óxidos metálicos alcalinos y alcalino-térreos. El feldespatos es uno de los preferidos agentes reforzados de esta invención, siendo también útil una mezcla de feldespatos-alúmina. Otros materiales particularmente preferidos como agentes reforzadores son los que tienen una superficie alcalina, tal como la wollastonita, que es un metasilicato cálcico; el amianto, tal como crisotilo, un silicato magnésico hidratado; crocidolita; y otros silicatos magnésicos cálcicos. Otros útiles agentes reforzadores incluyen:
    10. Cuarzo y otras formas de sílice, tales como gel de sílice, fibras de vidrio, cristobalita, etc.; metales tales como aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, circonio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc; óxidos metálicos en general, tales como óxidos de aluminio, estaño, plomo, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, circonio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y cinc;
    15. fosfatos metálicos pesados, sulfuros y sulfatos en forma de gel; y minerales y sales minerales tales como espodúmeno, mullita, mica, montmorillonita, caolinita, bentonita, hectorita, beidellita, atapulgita, crisolita, granate, saponita y hercinita.
    20. El término mineral se emplea como impulsivo de
  - 25.
  - 30.



5. todas las clases de materiales inorgánicos anteriormente descritos; por consiguiente, el término mineral se emplea como sinónimo de agente reforzador para incluir todas las clases de materiales inorgánicos definidos por los anteriores ejemplos, ya sean naturales o sintéticos.

10. La cantidad de agente reforzador a emplear en la preparación de la composición polímera puede variar dentro de unos amplios límites, estando, limitado el contenido máximo principalmente por la capacidad del polímero para aglutinar el medio reforzador en una masa coherente. Las técnicas subsiguientemente descritas, aquí, nos han permitido preparar composiciones polímeras que contienen hasta el 90 ó 95% en peso de agentes reforzadores.

15. El límite inferior de las concentraciones de minerales de refuerzo está fijado solamente en la medida necesaria para que haya suficiente mineral para efectuar una mejora en las propiedades físicas de la composición polímera. Por consiguiente, pueden emplearse unas concentraciones minerales tan bajas como del 5% en menos, particularmente si la composición terminada ha sido transformada en filamentos por extrusión. Un preferible límite inferior para el agente reforzador mineral, especialmente en el caso de composiciones moldeadas, es del 40% en peso de la composición total, y mas preferiblemente del 50% en peso.

20. Adecuados valores en cuanto a concentración de agente reforzador en la composición terminada oscilan entre el 5 y el 95% aproximadamente y preferiblemente entre el 40 y el 95% y mas preferiblemente entre el 50 y el 90% en peso.

25. El tamaño y forma de partícula del agente de refuerzo afectan a las propiedades físicas de la composición

30.

309146



terminada. En un aspecto preferido de esta invención, el mineral de refuerzo se mezcla con un monómero o prepolímero y subsiguientemente se vacía en un molde en el que el polímero es formado y curado. En tal método, la viscosidad de la suspensión de monómero o prepolímero-mineral

5. representa una limitación en la cantidad máxima de agente reforzador que puede utilizarse, es decir una concentración de mineral demasiado elevada produce mezclas demasiado viscosas para vaciarlas en moldes. Esta limitación sobre la concentración de mineral impuesta por la viscosidad depende parcialmente de la forma del mineral desmenuzado. Por ejemplo, unas partículas esféricas no incrementan la viscosidad de la mezcla monómera tanto como los materiales fibrosos. Ajustando la forma de partícula de un reforzador mineral y controlando así la viscosidad de la mezcla monómera, es posible preparar composiciones polímeras vaciables o moldeables perfeccionadas, que contengan una cantidad muy grande mineral reforzador.

10. Otro factor que ejerce efecto sobre el límite superior de concentración de mineral es la distribución de tamaños de partículas en el mineral. Una amplia distribución de tamaños de partículas proporciona una composición con una pequeña cantidad de huecos o espacios entre las partículas, requiriéndose así menos polímero para llenar esos espacios y aglutinar las partículas entre sí. Una adecuada combinación de las dos variables de forma y distribución de tamaños de las partículas, nos permite preparar composiciones muy reforzadas que contengan una proporción principal de agente reforzador.

15. La distribución de tamaños de partícula es una

3 691 46



- variable que tiene su efecto sobre el grado de carga de mineral posible. Generalmente las partículas que pasan a través de una criba de 60 mallas son suficientemente pequeñas para emplearse en las composiciones de esta invención. Pueden usarse partículas tan grandes como de 1000 micras, (18 mallas) con éxito igual o casi igual, habiéndose empleado satisfactoriamente partículas tan pequeñas como de media micra y pueden utilizarse también partículas del orden de 200 a 400 milimicras. Mas descriptivo -
5. de adecuadas partículas minerales que los límites sobre el tamaño de las mismas, es una especificación de la distribución del tamaño de partículas. Una adecuada y amplia distribución en el tamaño de partículas es como sigue:
10. 100 % 250 micras o menos (60 mallas)  
 90 % 149 micras o menos (100 mallas)  
 50 % 44 micras o menos (325 mallas)  
 10 % 5 micras o menos
- Una distribución mas estricta pero también adecuada para su empleo en esta invención es:
20. 100 % 62 micras o menos (230 mallas)  
 90 % 44 micras o menos (325 mallas)  
 50 % 11 micras o menos  
 10 % 8 micras o menos
25. Una mezcla relativamente basta útil en esta invención, tiene la siguiente distribución en el tamaño de partículas:
30. 100 % 250 micras o menos (60 mallas)  
 90 % 149 micras o menos (100 mallas)  
 50 % 105 micras o menos (140 mallas)

3 0 9 1 4 6

9 FEB. 1967



10 % 44 micras o menos (325 mallas)

Una adecuada mezcla finamente dividida tiene la siguiente distribución de tamaños de partículas:

- 100 % 44 micras o menos (325 mallas)
- 5. 90 % 10 micras o menos
- 50 % 2 micras o menos
- 10 % 0,5 micras o menos

Estas cifras relativas a la distribución del tamaño de partículas no deben considerarse como limitativas, puesto que son igualmente útiles unos valores mas amplios y mas estrictos de distribución, así como unas composiciones mas bastas o mas finas. Mas bien, estas cifras pretenden ser ilustraciones representativas de composiciones minerales adecuadas para su empleo en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas.

Los agentes reforzadores cumplen una doble finalidad en las composiciones terminadas. Según sea el material seleccionado, pueden servir como económico diluyente para el polímero, disminuyendo así el costo del producto final. En segundo lugar, y mas importante, estos minerales, cuando se unen al polímero mediante un agente acoplador, producen composiciones con propiedades físicas muy superiores a las de los polímeros sin reforzar, permitiendo así su empleo en aplicaciones hasta ahora inadecuadas para los polímeros sin reforzar.

Para conseguir los beneficios de esta invención, concretamente la producción de composiciones polímeras muy reforzadas y fácilmente vaciables o moldeables, además de la disminución en los costos de superiores cargas de minerales reforzadores, es necesario que el agente

309146-a



reforzador sea de forma sustancialmente granular en lugar de fibrosa. Sin embargo, puede incorporarse una pequeña cantidad de material fibroso en un sistema polímero si se reduce la cantidad de material granular en alguna cantidad proporcionalmente mayor. Como variante, si no se requiere una capacidad de vaciado, pueden incluirse mayores cantidades de material fibroso en la composición, reforzándose el producto final en un grado mayor aún.

10. El agente reforzador fibroso más comúnmente empleado es el constituido por partículas de vidrio fibroso. Estas fibras se incorporan con gran facilidad en la composición polímero cuando se desmenuzan en hebras de 3,175 a 76,20 milímetros aproximadamente de longitud, y se añaden luego a una mezcla de prepolímero-acoplador como partículas disgregadas o se les da la forma de una esterilla sobre la que se vierte el prepolímero antes de la polimerización. Estos métodos de incorporación de fibras de vidrio son conocidos en el arte y se mencionan aquí para demostrar que los polímeros granularmente reforzados de esta invención pueden reforzarse adicionalmente mediante incorporación de materiales fibrosos de acuerdo con técnicas conocidas en el arte o de acuerdo con el procedimiento descrito aquí como aplicable a agentes reforzadores granulares.
- 15.
20. Después del tamaño óptimo de partícula, se selecciona la distribución del agente reforzador para un particular sistema polímero, pudiéndose comprender la posibilidad de alcanzar un límite superior de agente reforzador en cuyo punto la composición resulta demasiado viscosa para verter en un molde. La viscosidad de las suspensiones
- 25.
- 30.

309146



de monómero-mineral puede reducirse mediante surfactantes. Una viscosidad disminuída permite la formación de un acabado mas fino y mas suave en el producto final. Ocasionalmente, una composición terminada, con un elevado contenido de mineral reforzador, por ejemplo un 75% de mineral, puede -

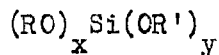
5. tener una textura granular o basta y puede incluso contener huecos o espacios abiertos debido a la incapacidad de la mezcla viscosa para fluir conjunta y completamente antes de la polimerización. La adición de un agente de acción superficial elimina este problema y produce un acabado liso y atractivo en composiciones muy reforzadas. Si un acabado liso no es un aspecto necesario para ciertas aplicaciones, entonces una disminución en la viscosidad permite la incorporación de mayores cantidades de agentes de refuerzo en la alimentación monómera. Puede emplearse agentes de acción superficial aniónicos, catiónicos, o no iónicos para reducir la viscosidad de las suspensiones, habiéndose empleado satisfactoriamente materiales tales como estearato de cinc, haluros trimetilamónicos de cadena larga

10. alquílica y condensados de óxidos alquilénicos de ácidos grasos de cadena larga. Sin embargo, los surfactantes convencionales presentan ciertas desventajas, tales como una interferencia con el sistema catalizador de la polimerización. Hemos descubierto ahora que los ortosilicatos tetraalquílicos funcionan como surfactantes y no solo no se interfieren en la reacción de polimerización, sino que además proporcionan una función de separación del molde. Estos materiales tienen la fórmula general:

15.  $(RO)_x Si(OR')_y$

20. en la que x es un número entero de 1 a 2, y es un número -

25.

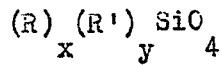


30. en la que x es un número entero de 1 a 2, y es un número -

3 0 9 1 4 6



entero de 2 a 3 y la suma de x e y es igual a 4. La fórmula puede describirse también así:



- en la que x e y tienen los valores anteriormente indicados. En cualquier fórmula tanto R como R' representan grupos alquílicos de 1 a 20 átomos de carbono. Así, pueden emplearse en la práctica de esta invención el ortosilicato tetrametílico y el ortosilicato tetraetílico. Se obtiene una perfeccionada actividad superficial empleando un compuesto incluido en la fórmula general, en la que el grupo alquílico R contiene de 8 a 20 átomos de carbono y correspondientemente R' contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Así, adecuados materiales incluyen:

- 5. Ortosilicato octil trimetil
- 15. Ortosilicato nonil trimetil
- Ortosilicato decil tripropil
- Ortosilicato undecil-trietil
- Ortosilicato dodecil trimetil  $\begin{matrix} (C & H & O) & (CH & O) & Si \\ 15 & 25 & & 3 & 3 \end{matrix}$
- Ortosilicato dodecil trietil
- 20. Ortosilicato tridecil tributil  $\begin{matrix} (C & H & O) & (C H & O) & Si \\ 13 & 27 & & 4 & 9 & 3 \end{matrix}$
- Ortosilicato tetradecil tripropil  $\begin{matrix} (C & H & O) & (C H & O) & Si \\ 14 & 29 & & 3 & 7 & 3 \end{matrix}$
- Ortosilicato exadecil trietil  $\begin{matrix} (C & H & O) & (C H & O) & Si \\ 16 & 33 & & 2 & 5 & 3 \end{matrix}$
- Ortosilicato octadecil trimetil
- Ortosilicato eicosil trimetil

25. En la enumeración de los compuestos adecuados que pueden emplearse en el presente procedimiento, es con frecuencia conveniente emplear nombres triviales para los grupos alquílicos a fin de evitar ambigüedad; así, ciertos materiales preferidos incluyen:

- 30. Ortosilicato lauril-trietil

309146

9 FEB. 1965



Ortosilicato dilauril dietil  
Ortosilicato miristil-trietil  
Ortosilicato cetil trietil  
Ortosilicato dicetil dimetil

5. Los ortosilicatos tetraalquílicos no se clasifi-  
carían normalmente como surfactantes en el uso común de  
ese término, por cuanto los surfactantes se consideran -  
que tienen una porción hidrofílica de la molécula y tam-  
bién una porción hidrofóbica. Los ortosilicatos tetraal-  
10. quílicos ni siquiera se consideran para demostrar la ac-  
tividad superficial en sistemas acuosos. Por otra parte,  
se ha observado que la adición del ortosilicato a una -  
suspensión de monómero o prepolímero-mineral reduce la  
tensión superficial de la suspensión e igualmente su vis-  
15. cosidad. Una ventaja adicional se consigue mediante la -  
práctica de esta invención, puesto que se reduce la vis-  
cosidad y puede cargarse el agente de refuerzo mineral -  
adicional en la carga inicial sin sacrificar las caracte-  
rísticas del vaciado. Como los silicatos alquílicos son  
20. líquidos a la temperatura de vaciado de la suspensión, es  
posible formular una suspensión que contenga una supe-  
rior proporción de mineral, puesto que se incrementa la  
fracción volumétrica de líquido en la suspensión. Además,  
los ortosilicatos tetraalquílicos demuestran una sorpren-  
25. dente actividad en cuanto a dispersar el mineral dentro -  
de la suspensión, y este efecto dispersante, que continua  
al progresar la polimerización, se manifiesta en la uni-  
formidad de las composiciones polímeras reforzadas.

Pueden emplearse varios procedimientos de separa-  
30. ción del molde en la práctica de nuestra invención, pero -

309146



métodos tales como el forrado del molde con Teflon, o el tratamiento del molde con aceites o grasas de silicona, poseen defectos inherentes, ya sea desde un punto de vista económico o como consumidores de tiempo de tratamiento. Hemos observado que los silicatos tetraalquílicos son solubles en la suspensión de monómero-mineral, pero que esos compuestos emigran a la interfase polímero-molde al producirse la polimerización, formando un agente de separación del molde muy eficiente y acumulado. Los silicatos tetraalquílicos, aunque solubles en un monómero tal como caprolactama, son insolubles en el polímero, es decir en el policaprolactama. Así, no se interfieren con las propiedades de la composición terminada, comportándose como un disolvente o plastificador del polímero. Así, obtenemos un efecto múltiple mediante la adición del silicato tetraalquílico a la composición de monómero o prepolímero-mineral:

1. Los silicatos tetraalquílicos, como líquidos inertes, que no participan en la reacción de polimerización, incrementan la fracción volumétrica inicial de líquido, pero nos permiten producir polímero dotado de una superior fracción volumétrica de agente reforzador.

2. Los silicatos tetraalquílicos reducen la tensión superficial y viscosidad de las suspensiones de monómero-mineral, permitiendo el empleo de superiores concentraciones de mineral en las suspensiones, proporcionando suspensiones que son fácilmente bombeadas o vertidas en moldes o proporcionando ambas ventajas simultáneamente.

3. Los silicatos tetraalquílicos, actuando como agentes dispersores, impiden que los minerales se depositen

309146



en el molde desprendiéndose de la suspensión, y proporcionan una uniforme dispersión del mineral en la composición del producto sólido.

5. 4. Los silicatos tetraalquílicos nos permiten preparar fundiciones dotadas de una superficie lisa y exenta de defectos superficiales.

10. 5. Los silicatos tetraalquílicos favorecen la liberación del gas atrapado dentro de la fundición fluída, ayudando así a la producción de fuertes composiciones exentas de burbujas o huecos.

15. 6. Los silicatos tetraalquílicos son liberados de la masa en polimerización proporcionando una uniforme separación del molde en la interfase polímero-molde ahorrando así el tiempo requerido para una aplicación separada de un agente de separación del molde antes de vaciar la composición.

20. Los silicatos tetraalquílicos son eficaces a concentraciones tan bajas como del 0,01% en peso de la carga total de monómero-catalizador-agente reforzador y pueden emplearse en concentraciones tan elevadas como del 2% en peso de la carga total; nosotros preferimos emplear una concentración del orden del 0,05 al 1% en peso aproximadamente, y generalmente este orden es del 0,05 al 0,75% en peso aproximadamente del sistema de polimerización total.

25.

30. Un material esencial en la preparación de las composiciones polímeras reforzadas es el agente acoplador que enlaza químicamente el mineral al polímero. Un agente acoplador puede caracterizarse por sus grupos funcionales, en los que un grupo es capaz de reaccionar con el monómero

3 091 469



- durante la polimerización y por lo menos un grupo es capaz de reaccionar con el mineral reforzador. Un preferido agente acoplador para la producción de polilactamas - contiene por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo oxisilano sustituido, es decir  $\text{-}\overset{\text{Z}}{\text{Si}}\text{-OZ}$ , en el que Z es un radical que puede separarse tras hidrólisis para dejar un grupo  $\text{-}\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{-OH}$ . El mineral y el acoplador se unen combinándolos en presencia de agua. Presumiblemente, el agua hidroliza al grupo Z del oxisilano,
5. no, dejando un grupo silanol disponible para su reacción con grupos hidroxilos disponibles ligados a la superficie mineral. Teóricamente, esos grupos hidroxilos se hallan presentes sobre la superficie de muchas sustancias metálicas y silíceas, o pueden depositarse sobre tal superficie,
10. proporcionando así un lugar disponible para la reacción con un grupo siloxilo hidrolizado. Esta teoría de la disponibilidad de grupos hidroxilos en la superficie del mineral puede explicar por que muchos minerales que contienen silicio son agentes reforzadores preferidos, puesto -
15. que la reacción de los grupos siloxilos hidrolizados del acoplador con los grupos silanoles, es decir  $\text{-}\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{-OH}$ , del agente reforzador, producen el enlace siloxano muy estable  $\text{-}\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{-O-Si-}$ . Independientemente de toda explicación teórica aquí avanzada, a la que no pretendemos limitarnos,
20. el grupo oxisilano se fija al mineral en presencia de - agua. Esta composición es subsiguientemente secada. Se obtiene así un enlace químico entre el mineral y el acoplador. Esta reacción de mineral y acoplador en presencia de agua puede llevarse a cabo separadamente y añadirse luego
25. el producto de adición de mineral-acoplador secado al -
- 30.

309146



monómero, o bien la reacción puede llevarse a cabo en presencia del monómero y secarse toda la mezcla para separar el agua y los productos de reacción volátiles.

Un grupo amino es una parte esencial de un grupo

5. po preferido de agentes acopladores, puesto que proporciona el medio en virtud del cual el mineral modificado con el silano que contiene amino se conecta a través de un enlace químico a la poliamida. Un grupo de acopladores preferidos incluye al  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OZ})_3$  y  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OZ})_3$ , donde Z puede ser un radical hidrocárbilo, acilo o alcoxicarbonilo que contenga hasta 8 átomos de carbono. Otros acopladores adecuados incluyen al triviniloxisilano 3-aminopropil, trifenoxisilano 4-amino-n-butíl, di-(3-aminopropil)-di-(p-toloxi)silano, triacetosilano 3-aminopropil, trimetoxisilano beta-aminoetil, trietoxisilano 3,4-epoxibutil, trietoxisilano 3-isocianatopropil, trimetoxisilano 3-hidroxiopropil y urea N-fenil, N'-3-(trietoxisilil)propil.
- 10.
- 15.

Otros adecuados agentes acopladores incluyen al

20. triclorosilano betaaminoetil, di-(3-aminopropil)diclorosilano, triclorosilano 3-isocianatopropil y tribromosilano 3,4-epoxibutil. Otros compuestos análogos, útiles como acopladores, incluyen a los aminos primarios o secundarios, amidos secundarios, epoxilos, isocianatos, hidroxilos y complejos de Verner que contienen alcoxicarbonilo, tales como el cloruro  $\epsilon$ -amino-caproato-crómico, cloruro de isocianato crómico, cloruro resorcilato crómico, cloruro crotonato crómico, cloruro sorbato crómico y cloruro 3,4-epoxibutil-crómico; otros compuestos organo-silíceos;
- 25.
30. aminas sustituidas y sales aminas; e isocianatos sustituidos

369146



dos, por ejemplo 2-isocianato fenol, 3-aminopropanol y urea N-fenil, N'-3-(aceto)propil.

5. El presente procedimiento puede llevarse a cabo también con sistemas reforzadores que empleen los halosilanos carboxilados, los halosilanos carboxialquénlicos o los agentes acopladores que contienen fósforo descritos y reivindicados en la solicitud copendiente (Argentina, Colombiana, Mexicana, Española o Venezolana).

10. La cantidad de acoplador con el que se trata el agente de refuerzo es relativamente pequeña. Tan solo un gramo de agente acoplador por 1000 gramos de agente reforzador produce una composición polímera con propiedades físicas superiores a las de una composición polímera que contenga un relleno sin tratar. Generalmente, unas cantidades de acoplador del orden de 3,0 a 20,0 gramos por 1000  
15. gramos de agente reforzador han resultado ser muy satisfactorias, aunque pueden emplearse igualmente cantidades superiores a las indicadas sin ningún detrimento para las propiedades del producto terminado.

20. Las polimerizaciones de lactamas sustancialmente anhídras y catalizadas con bases se llevan a cabo por métodos conocidos por los expertos en el arte empleando adecuados catalizadores, promotores, reguladores, estabilizadores, agentes de curado, etc., necesarios para conseguir la polimerización de un monómero lactámico seleccionado. Además de los componentes citados, se añade un producto de adición mineral reforzador, preparado por reacción de un mineral con un agente acoplador, al sistema de polimerización junto con un silicato tetraalquílico. El  
25. producto de adición puede formarse antes de la adición al  
30.

309146



monómero o mediante una reacción in situ en presencia -  
del monómero.

- Las composiciones polímeras reforzadas se prepara  
ran preferiblemente mediante la polimerización catalizada  
5. con base de una lactama en presencia de un mineral trata-  
do con un oxisilano sustituido que contenga amino, en el  
que el grupo amino actúe de regulador y se incorpora así  
en la estructura molecular de la resultante poliamida. En  
tal polimerización, el agente reforzador tratado funciona  
10. como regulador según se describe en la patente estadouni-  
dense número 3.017.392, anteriormente incorporada aquí co  
mo referencia. La polimerización se efectúa ventajosamente  
de la manera descrita en las patentes estadounidenses  
números 3.017.391; 3.017.392; 3.018.273 ó 3.028.369, uti-  
lizando los promotores y catalizadores especificados en  
15. las mismas, donde el mineral tratado funciona como regula  
dor en el procedimiento de polimerización.

- Un procedimiento adecuado para efectuar la unión  
del agente reforzador al polímero durante la polimeriza -  
20. ción comprende en primer lugar el mezclado del monómero -  
lactámico, el oxisilano sustituido que contiene amino, el  
medio reforzador, agua y un agente de enlace transversal,  
si se desea. Es aconsejable utilizar una pequeña cantidad  
de agua, inferior al 10% del peso total de la mezcla, de  
25. manera que se facilite su completa separación de la mez -  
cla. Ordinariamente es suficiente del 1 al 5% de agua apro  
ximadamente, basado en el peso de la mezcla. Después de -  
un minucioso mezclado, se calienta la mezcla a 110-120°C  
aproximadamente, pero a menos de 160°C, para separar agua  
30. y los grupos hidrclizables del acoplador. Puede aplicarse



- un vacío para ayudar a separar los materiales volátiles. Luego se ajusta la temperatura de la mezcla a unos 100°C y se añade el catalizador de la polimerización. Son adecuados cualesquiera de los catalizadores conocidos como
5. aceptables para la polimerización lactámica catalizada con bases; un catalizador preferido es un haluro alquil-magnésico tal como bromuro etil magnésico. Si se emplea un reactivo de Grignard, la temperatura de la mezcla se mantiene a 100°C. aproximadamente, para permitir la volatización del alcano formado por la reacción del Grignard con el monómero lactámico. Después de la adición del catalizador y de la separación del alcano, si es necesario, se añaden el silicato tetraalquílico y el promotor o iniciador. Puede emplearse cualquiera de los promotores útiles en las polimerizaciones lactámicas catalizadas con bases. Ejemplos incluyen al monóxido de carbono; caprolactamas acíclicas tales como el caprolactama acético, carbodimidias N-, N'-sustituídas tales como la diisopropilcarbodiimida y la dicitcloexilcarbodiimida; y cianamidas N, N-sustituídas, tales como la cianamida N, N-difenólica. Otros promotores adecuados incluyen lactamas que tienen ligado al grupo imido un sustituido heterocíclico que contenga de 1 a 3 átomos heterocíclicos en los que por lo menos uno de los átomos heterocíclicos sea de nitrógeno y en los que el grupo imido de la lactama esté ligado a un átomo de carbono del anillo heterocíclico situado de tal manera que el átomo de nitrógeno del grupo imido y el átomo de nitrógeno del anillo heterocíclico estén conectados por un número impar de átomos de carbono conjugados. Ejemplos de esta clase de promotores in-
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

3 091 46



B. 1905

- cluyen: N-(2-piridil)- $\xi$ -caprolactama; N-(4-piridil)  $\xi$ -caprolactama; tris-N-(2,4,6-triazino)- $\xi$ -caprolactama y N-(2-pirazinil)- $\xi$ -caprolactama. Estos promotores pueden formarse mediante la reacción in situ de una lactama con
5. compuestos tales como 2-cloropiridina, 4-bromopiridina, 2-bromopirazina, 2-metoxipiridina, 2-metoxipirazina, 2,4,6, tricloro-s-triazina, 2-bromo-4,6-dicloro-s-triazina y 2,4-dimetoxi-6-cloro-s-triazina. Una clase preferida de promotores, concretamente los isocianatos orgánicos, se
10. describe detalladamente en la patente estadounidense núm. 3.028.369. Promotores específicos preferidos en nuestra presente polimerización incluyen al isocianato fenílico, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, el di-(p-isocianatofenil)metano y un isocianato polifuncional tal como el Mondur MR fabricado por Mobay Chemical Company. Como varian-
15. te, el promotor puede añadirse antes del catalizador. Cualquiera que sea el procedimiento que se siga, una vez que la mezcla contiene al monómero, promotor y catalizador, para la mayoría de los sistemas es necesario mantener
20. la temperatura por debajo de 140°C y preferiblemente por debajo de 120°C, para evitar la polimerización hasta que se vacíe la mezcla. Algunos sistemas de catalizador-promotor, tales como el sistema cloruro alquil-magnésico-caprolactama acetilica, requerirán incluso una adicional
25. reducción en calor a menos de 80°C para evitar la polimerización. Es también aconsejable, cuando se emplee un sistema reactivo catalizador-promotor reducir el tiempo que transcurre entre la adición del catalizador-promotor y el vaciado o moldeo de la mezcla. Después de que la mezcla
30. ha sido minuciosamente agitada y se ha dejado llegar a un



punto de equilibrio, se vacía en un molde, que será preferiblemente precalentado, y se polimeriza durante una hora aproximadamente a 150-200°C. Naturalmente, son satisfactorios otros espacios de tiempo y temperaturas de polimerización, pudiéndose emplear con igual o casi igual éxito. Por ejemplo, pueden efectuarse satisfactorias polimerizaciones en 5 minutos o menos bajo adecuadas condiciones bien conocidas en el arte. Las temperaturas de polimerización oscilan desde 100 a 250°C. Un valor preferido y útil aquí es de 150 a 200°C. Estos valores producen una rápida polimerización con productos obtenidos mediante ella que poseen el necesario grado de uniformidad y reproductibilidad.

En un procedimiento variante, puede reaccionarse un compuesto tal como urea N-fenil; N'-3-(trietoxisilil)propil con un agente de refuerzo y utilizarse el producto de adición en lugar del promotor para conseguir un enlace químico entre el agente reforzador y la resultante poliamida.

Otras técnicas de tratamiento aplicables a esta invención incluyen el moldeo por compresión, moldeo por transferencia y moldeo por inyección. Para obtener composiciones moldeadas por inyección, nosotros empleamos preferiblemente una poliamida sustancialmente lineal reforzada con partículas de mineral granular.

Los ortosilicatos tetraalquílicos utilizados en la práctica de esta invención se preparan convenientemente mediante un intercambio alcohólico que puede describirse como reacción de alcoholisis. En la práctica, se calienta un ortosilicato tetraalquílico inferior, por

3 091 46



- ejemplo ortosilicato tetraetilico, con 1 a 2 equivalentes molares de un alcohol superior en presencia de un catalizador alcalino. La reacción de equilibrio se fuerza en la dirección deseada separando el alcohol inferior, -
5. por ejemplo etanol, por destilación. Las composiciones formadas mediante la reacción pueden emplearse sin especial purificación, puesto que las pequerísimas cantidades de catalizador alcalino complementan al catalizador de polimerización.
10. La reacción de intercambio puede realizarse para preparar materiales que tengan la composición media de uno o dos enlaces alcoxicos de cadena larga, o bien puede ajustarse la reacción para preparar composiciones comprendidas entre esos puntos. Como cada una de las composiciones es un promedio de equilibrio, el grado de sustitución de cadenas alquílicas largas por cadenas alquílicas cortas depende de la relación molar entre alcohol de cadena larga y ortosilicato tetraalquílico de cadena corta cargados en el reactor.
- 15.
20. La presente invención se comprenderá mas claramente mediante la descripción de los siguientes ejemplos específicos. Se comprenderá que pueden efectuarse variaciones en los procedimientos ilustrados sin apartarse de la invención.
25. EJEMPLO 1.
- Se cargó un reactor de vidrio, provisto de termómetro y cabeza destiladora, con 153 gramos (0,735 mol) de ortosilicato tetraetilico, 178 gramos (0,735 mol) de n-exadecanol y una pastilla de hidróxido potásico anhidro. Se calentaron los reactivos a una temperatura de -
- 30.



- reacción de 85 a 90°C hasta que se recogieron 33 gramos -  
de etanol, que representaba casi la cantidad estequiomé-  
trica. Se aplicó un vacío al producto para separar peque-  
ñísimas cantidades de etanol de dicho producto, que era
5. ortosilicato cetil-trietílico.

EJEMPLO 2.

- Se cargó un reactor de vidrio con 104 gramos -  
(0,5 mol) de ortosilicato tetraetílico y 242 gramos ( 1  
mol) de n-hexadecanol. Como catalizador, se añadió 0,1 gra-  
mo de metalatato sódico anhidro y se calentaron los mate-  
riales a una temperatura suficientemente elevada para se-  
parar etanol a un ritmo razonable. En varias horas, el pe-  
so de etanol recogido, de 44,8 gramos (0,975 mol) propor-  
cionó una indicación de que el material deseado, ortosili-  
cato dicetil-dietílico, se había producido.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3.

- Se cargó un reactor de vidrio de 3 litros de ca-  
pacidad, provisto de termómetro, dispositivo agitador ac-  
cionado a motor y cabeza de destilación, con 925 gramos -  
de caprolactama, que se fundió en una atmósfera inerte de  
nitrógeno seco. Al reactor se añadieron luego 17 ml de  
trietoxisilano 3-aminopropílico, 1575 gramos de wollasto-  
nita,  $\text{SiO}_2$  y 20 ml de agua. Se mezclaron minuciosamente  
los reactivos y se incrementó gradualmente la temperatura  
a 150°C mientras se aplicaba un ligero vacío al sistema -  
para separar agua, el subproducto de la hidrólisis, eta-  
nol y pequeñas cantidades del caprolactama. La operación  
de separación se continuó a 150°C hasta que se recogieron  
aproximadamente 50 gramos de caprolactama en el receptor.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se suprimió el vacío y se enfrió la mezcla a unos 110°C,



- añadiéndose luego 31 ml de una solución 3-molar de bromu  
ro etilmagnésico en éter dietílico. Se aplicó de nuevo -  
un vacío para separar el subproducto etano y el disolven  
te eter del reactor a medida que reaccionaba el cataliza  
5. dor. Se suprimió el vacío y se añadieron 25 gramos de  
ortosilicato dice-tildietílico (preparado de acuerdo con  
el procedimiento del ejemplo 2) y 50 gramos de caprolac-  
tama que se había puesto previamente en contacto con -  
10,8 ml de TD-80. El TD-80 es una mezcla 80/20 de 2,4- y  
10. 2,6-diisocianatotolueno. Se agitaron de nuevo los reacti  
vos bajo reducida presión mientras se incrementaba la -  
temperatura a 190°C. Se vació el material en un molde, -  
precalentado a 180°C, teniendo dicho molde unas dimensio  
nes internas de 609,6 x 609,6 x 3,18 milímetros. Tan -  
15. pronto como se completó la operación de vaciado, se ca  
lentó el molde a 200°C y se mantuvo a tal temperatura du  
rante una hora y 15 minutos.

- Cuando se abrió el molde, se observó que la com  
posición polímera reforzada estaba enteramente exenta de  
20. burbujas, vacíos e imperfecciones superficiales. Muchos  
intentos anteriores de preparación de láminas moldeadas -  
aceptables en este molde a partir de composiciones simila  
res, pero sin el ortosilicato tetraalquílico añadido, han  
resultado insatisfactorios, porque el producto terminado  
25. contenía burbujas debidas a gases atrapados contenidos en  
la mezcla elevadamente viscosa, presentando además defec  
tos superficiales asociados a una deficiente humectación  
de las superficies del molde. Hemos observado que solo -  
30. pueden obtenerse vaciados, equivalentes en aspecto a los  
obtenidos cuando se añade el ortosilicato, sin la adición

309140-9



- de ortosilicato, disminuyendo la carga del mineral. Por ejemplo, en el presente caso, el aspecto superficial - sin ortosilicato no resultó satisfactorio hasta que se redujo la carga de mineral por debajo del 60% en peso -
5. de la composición. Por otra parte, cuando se emplea el ortosilicato, la carga puede incrementarse al 65% en peso o mas, y las composiciones terminadas poseen una mayor solidez y materias primas de menor costo. Las sorprendentes propiedades de los ortosilicatos como agentes dispersantes, como agentes reductores de la viscosidad y como agentes separadores del molde son fácilmente evidentes en la producción de formas grandes de grosor comparativamente pequeño.
- 10.

EJEMPLO 4.

15. Se preparó una composición policaprolactámica - reforzada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3, con la excepción de emplearse feldespatos como mineral en una cantidad suficiente para dar una concentración del - 73% de feldespatos en el producto terminado. Los pesos de
20. reactivos empleados fueron los siguientes: 750 gramos de caprolactama, 1750 gramos de feldespatos, 17 ml de agente acoplador, 3-(metildiclorosilil)isobutilato metílico y, después de la operación de secado, 25 ml de solución de bromuro etil-magnésico a una temperatura reactiva de -
25. 110°C, aplicándose de nuevo un vacío para separar éste y etano subproducto. A los reactivos se añadieron luego 25 gramos de ortosilicato cetil-trietílico, preparado de - acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, y 8,8 ml de TD-80, previamente reaccionado con 50 gramos de caprolactama. Se calentó el sistema a 200°C bajo presión reducida
- 30.

309.46



y se vació en una cavidad de moldeo de 609,6 x 609,6 x 3,18 milímetros, que había sido precalentada a 180°C. El material se mantuvo en el molde durante 75 minutos a 200°C, enfriándose luego el molde.

5. El producto obtenido en esta prueba presenta un aspecto liso y uniforme sin ningún defecto visible, siendo fácilmente separado del molde.

10. En una prueba gemela, se seleccionaron las condiciones y reactivos de modo que fuesen idénticos a los utilizados anteriormente, con la excepción de que se omitió el ortosilicato cetil-trietílico. El intento inicial para vaciar la suspensión en un molde delgado resultó insatisfactorio, pues la carga era demasiado viscosa para fluir con facilidad, incluso mediante la aplicación de un dispositivo vibratorio mecánico externo al molde. El contenido de agente reforzador mineral hubo de reducirse en este sistema al 67% aproximadamente antes de que pudiese prepararse un vaciado uniforme, e incluso entonces resultó tener una superficie deficiente.

20. EJEMPLO 5.

25. Se preparó un policaprolactama reforzado de acuerdo con el procedimiento general del ejemplo 3, pero conteniendo un 80% en peso de mullita (un silicato aluminico) basado en el peso del producto fundido final. Los reactivos se formularon con un 1% en peso de ortosilicato cetil-trietílico como agente dispersante y agente de separación del molde.

30. El producto preparado en esta prueba tenía una resistencia flexiva original de 1216 kilos/centímetro<sup>2</sup> y un módulo flexivo de 189800 kilos/centímetros<sup>2</sup>. Se some-



tió una muestra de este polímero reforzado a agua hir -  
viente durante 72 horas y al cabo de este tiempo la re -  
sistencia flexiva era de  $590,6 \text{ k/cm}^2$  y el módulo flexivo  
era de 61170 kilos/cm<sup>2</sup>.

5. A efectos de comparación, se preparó una muestra  
de policaprolactama reforzado empleando procedimiento y  
carga idénticos a los anteriormente descritos, con la -  
única excepción de que no se utilizó ortosilicato cetil-  
trietílico. Se experimentó dificultad al transferir el  
10. sistema de polimerización a un molde, puesto que su vis-  
cosidad era demasiado elevada. Además, el interior del -  
molde, tuvo que ser pulverizado con un agente de separa -  
ción del molde de tipo silicona. La fundición presentaba  
unas deficientes propiedades físicas, sin embargo, te -  
15. niendo una resistencia flexiva original de  $1596 \text{ k/cm}^2$  y  
un módulo flexivo de  $240500 \text{ K/cm}^2$ . Después de que una -  
muestra de este producto fué hervida en agua durante 72  
horas, su resistencia flexiva era de  $513,2 \text{ K/cm}^2$  y su mó -  
dulo flexivo de  $62570 \text{ K/cm}^2$ .
20. Los datos incluidos en este ejemplo indican que  
se obtienen mejoras en el tratamiento mediante el empleo  
de los ortosilicatos tetraalquílicos sin sacrificar las  
propiedades físicas obtenidas mediante el medio reforza -  
dor.
25. EJEMPLO 6.
- Se empleó el procedimiento general descrito en  
los ejemplos 3 a 5 para preparar policaprolactama refor -  
zada mediante la polimerización catalizada con base de -  
un sistema conteniendo 0,60 fracción volumétrica de mu -  
30. llita y un 1% en peso de ortosilicato undecil-trietílico.

309.40

-9



La composición tenía buenas propiedades fluidas. Las muestras cortadas de la fundición de 609,6 x 609,6 x 3,18 milímetros tenía excelente resistencia flexiva y módulo flexivo y además ofrecía una agradable superficie lisa exenta de burbujas o picaduras.

Por otra parte, cuando se repitió el procedimiento de este ejemplo, pero con omisión de 1 ortosilicato de la carta, no se pudieron obtener delgadas muestras dotadas de una lisa superficie uniforme.

10. EJEMPLO 7.

Se cargó un reactor de polimerización con 800 gramos de caprolactama, 17 ml de trietoxisilano 3-amino propílico, 1700 gramos de arena de sílice nº 28 y 10 ml de agua. Estos reactivos fueron calentados con eficiente mezclado mecánico a 150-160°C y se aplicó un vacío al reactor para retirar los volátiles, incluyendo al agua, etanol del silano hidrolizado y unos 50 gramos de caprolactama. Durante la operación de secado, se dejó bajar la temperatura a unos 110°C. en cuyo punto se añadieron 27 ml del catalizador de bromuro etil-magnésico en éter y se utilizó de nuevo un vacío para separar materiales volátiles, incluyendo éter y etano, del reactor. Luego se añadió una mezcla previamente reaccionada de 50 gramos de caprolactama y 9,4 ml de TD-80 (diisocianatolueno) junto con 30 gramos de ortosilicato cetil-trietílico. Se calentó la mezcla a 150°C con agitación bajo un ligero vacío para eliminar cualesquiera burbujas atrasadas. A 150°C esta mezcla era de una consistencia vaciable, siendo fácilmente vaciada en el molde de 609,6 x 609,6 x 3,18 milímetros, en el que se mantuvo durante 2 horas para preparar

309140-9



5. el polímero. La composición contenía un 68% en peso o una fracción volumétrica de 0,48 de arena de sílice. El vaciado tenía una lisa superficie uniforme y se caracterizó por una resistencia flexiva de 1525 kilos/cm<sup>2</sup> y un módulo flexivo de 129400 K/cm<sup>2</sup>.

10. En una prueba gemela, fué necesario incrementar el porcentaje de monómero al omitirse el ortosilicato, a fin de preparar una suspensión vaciable. Así, se repitió el procedimiento expuesto en este ejemplo, con la excepción de no añadirse dispersante ortosilicato ni agente de separación del molde. La suspensión era demasiado viscosa a 150°C para permitir su vaciado en un molde. Incrementadas adiciones de caprolactama seco se efectuaron hasta que se juzgó que se había obtenido una suspensión vaciable. En este punto, los cálculos indicaron que la fracción volumétrica de arena de sílice era solo de 0,42.

20. La fundición o vaciado tenía una superficie porosa conteniendo picaduras y vacíos o huecos junto a la superficie, no siendo sus propiedades físicas equivalentes a las del producto preparado en presencia del ortosilicato, por varias razones. El contenido de mineral reforzador es necesariamente inferior a fin de conseguir una viscosidad vaciable y las propiedades de solidez o resistencia son reducidas por las imperfecciones superficiales. El producto obtenido de la fundición tenía una resistencia flexiva de 1280 K/cm<sup>2</sup> y un módulo flexivo de 118800 K/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 8.

30. Se preparó una composición policaprolactámica -

3091407



5. reforzada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 6, pero con ortosilicato lauril-trietílico como agente dispersante y agente de separación del molde, en una cantidad igual al 0,75% en peso basado en la carga total. Se obtuvo una fundición lisa que poseía unas propiedades similares a las del producto obtenido en el ejemplo 6, al incluirse un ortosilicato en la carga inicial.

EJEMPLO 9.

10. Se preparó una policaprolactama reforzada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3, en la que la suspensión de fundición contenía 4750 gramos de mullita (200) ligada al agente acoplador, trietoxisilano 3-amino propil, 1500 gramos de caprolactama y 60 gramos de ortosilicato lauril-trietílico, 1,05% en peso. Se obtuvo una suspensión fluida que pudo verterse a 150°C y las fundiciones productos estaban exentas de defectos superficiales o vacíos debidos a gases atrapados dentro de la suspensión.

20. Las mejoradas propiedades de los polímeros reforzados permiten su empleo en muchas aplicaciones en las que los polímeros sin reforzar son inadecuados, tales como la fabricación de mesas, sillas y otros componentes de mobiliario, alojamientos para equipo destinados a trabajos pesados, componentes de automóviles y componentes para la construcción de edificios. Además, las composiciones de esta invención son generalmente útiles en las aplicaciones en las que los polímeros sin reforzar han sido útiles, pero en las que una solidez y rigidez incrementadas, constituyen aspectos deseables.

30. Aunque la invención ha sido descrita en términos



- de versiones específicas que se exponen con un considerable detalle, debe entenderse que ello se hizo sólomente a efectos ilustrativos y que la invención no se limita necesariamente a los mismos, puesto que resultarán evidentes
5. a los expertos en el arte versiones y técnicas operativas variantes, a la vista de esta descripción. Por ejemplo, - esas composiciones pueden "rellenarse" con un relleno mineral, es decir con material desmenuzado inorgánico adicional que no se ligue químicamente al polímero como lo
10. hace el agente reforzador. Como ejemplo, puede rellenarse súltamente un molde con una mezcla de partículas minerales irregulares grandes (aproximadamente un cm. de diámetro) y arena, y una suspensión de monómero-mineral como se describe en los ejemplos anteriores, puede vaciarse en
15. el molde, "humedeciéndose" así las partículas grandes en el molde y rellinando los espacios existentes entre las partículas antes de que se produzca la polimerización. En tal caso, el polímero reforzado aglutina la arena y a los agregados mayores conjuntamente, en forma muy parecida a
20. como el cemento aglutina a la arena y la grava conjuntamente formando un hormigón acabado. Como método variante, el agregado mineral en el molde puede tratarse con un adecuado agente acoplador antes de la introducción de la suspensión monómero-mineral, de manera que tras el vaciado -
25. toda la mezcla mineral se ligue químicamente al polímero, produciéndose así una composición reforzada en la que el medio reforzador puede exceder del 95% de la composición total.

- Se comprenderá por los expertos en el arte que
30. la reducción de viscosidad se requiere cuando se emplean

3 0 9 1 4 6 - 3 7 -

309146



elevadas cargas de minerales reforzadores, pero por -  
otra parte la actividad en cuanto a separación del mol  
de tiende a ser independiente de la concentración del  
refuerzo. Por consiguiente, podemos obtener excelentes  
5. efectos de separación del molde empleando los ortosili  
catos tetraalquílicos en los sistemas de polimeriza -  
ción de monómeros, por ejemplo lactamas, aún cuando no  
se emplee ningún agente de refuerzo.

Por consiguiente, estas y otras modificacio  
10. nes se consideran que pueden efectuarse sin apartarse  
del espíritu de la invención descrita.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarlo en la prácti  
15. ca, debe hacerse constar que las disposiciones anterior  
mente indicadas son susceptibles de modificaciones de  
detalle, en cuanto no alteren su principio fundamen -  
tal. También se hace constar que el invento correspon  
de a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de  
20. A. con fecha 10 de febrero de 1.964 bajo el número -  
343.506 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios -  
que conceden los Convenios Internacionales en vigor y  
siendo lo que constituye la esencia del referido inven  
to y por lo que se solicita Patente de Invención por  
25. 20 años, en España "Procedimiento de preparación de  
composiciones polímeras reforzadas", caracterizándose  
por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento de preparación de com  
posiciones polímeras reforzadas" caracterizado por la  
30. incorporación en el sistema de polimerización de un -

3 091 46

3091-46



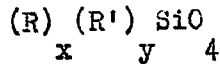
ortosilicato tetraalquílico como agente de separación del molde.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado, por la preparación de un polímero reforzado mientras se emplea el ortosilicato tetraalquílico en la polimerización también como agente de dispersión.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado, por la preparación de un polímero reforzado mientras se emplea el ortosilicato tetraalquílico en el sistema de polimerización también como surfactante que reduce la viscosidad del sistema.

15. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por la preparación de una composición polímera reforzada mediante la interacción de un agente de refuerzo, agente de acoplamiento y monómero, mientras se añade el ortosilicato tetraalquílico a los reactivos.

20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado por el empleo de un ortosilicato tetraalquílico de fórmula general



25. en la que R es un grupo alquilo de 8 a 20 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, x tiene un valor de 1 a 2, y tiene un valor de 2 a 3 y la suma de x e y es igual a 4.

30. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por la

309146



- preparación de una composición polilactámica reforzada mediante la polimerización de una lactama catalizada con base en presencia de un agente de refuerzo químicamente unido a un agente de acoplamiento, cuyo agente de acoplamiento contiene grupos reactivos con polímeros, mientras se realiza dicha polimerización en presencia del ortosilicato tetraalquílico.
5. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado, porque dicho ortosilicato tetraalquílico es ortosilicato cetil-trietílico.
10. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicho ortosilicato tetraalquílico es ortosilicato lauril-trietílico.
15. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicho ortosilicato tetraalquílico es ortosilicato dicitil-dietílico.
20. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicho ortosilicato tetraalquílico es ortosilicato dilauril-dietílico.
25. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 10ª, caracterizado, por realizarse dicha polimerización de la lactama en presencia de una suficiente cantidad de dicho ortosilicato tetraalquílico para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción.
30. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de

309140



las reivindicaciones 6ª a 11ª, caracterizado por realizarse dicha polimerización de la lactama en presencia de un ortosilicato tetraalquílico que sea soluble en la citada lactama, pero insoluble en la polilactama, -

5. pasando así durante la polimerización a la faz interior del molde-polímero, donde actúa como agente de separación del molde.

13ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones polímeras reforzadas"; tal y como queda -

10. substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 FEB. 1965

MORSANTO COMPANY,

CONSEJO REGULADOR Y MODELO