

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	469.612	10 AT
21		FECHA DE PRESENTACION		

Concedido el Registro de esta Patente con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
794.779	9 de mayo de 1.977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G75	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento de obtención de una poliamida reforzada con fibra de vidrio.

71 SOLICITANTE (S)
THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1200 Firestone Parkway, Akron, Ohio 44317, EE.UU. de A.

75 INVENTOR (ES)
William Lee Hergenrother.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición de poliamida reforzada, conteniendo dicha poliamida de 65 a 90 % aproximadamente de fibra de vidrio. La fibra de vidrio tiene una longitud de como mínimo 5 6 mm y abarca cabos continuos tales como los utilizados en tejidos, esterillas y similares. La composición se forma mediante la preparación y adición de una mezcla líquida que contiene un monómero de lactama anionicamente polimerizable a un molde libre de humedad que contiene las fibras de vidrio. La mezcla 10 líquida contiene también un aglutinante de la fibra de vidrio tal como un silano, un sistema catalítico que contiene un catalizador de lactama metálica y un promotor. La polimerización se lleva a cabo mediante un mecanismo aniónico y se efectúa calentando el molde a una temperatura comprendida entre 175 y 15 220°C aproximadamente, para producir la poliamida reforzada con fibra de vidrio.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición de poliamida reforzada con fibra de vidrio, más específicamente, para preparar composiciones de poliamida reforzadas que tienen una cantidad muy 20 elevada de fibra de vidrio en peso, en donde la fibra de vidrio tiene una longitud de por lo menos 6 mm, así como con un procedimiento de polimerización aniónica, de una sola etapa, en donde el monómero de lactama se polimeriza a temperaturas 25 comprendidas entre 175 y 220°C aproximadamente, en un molde libre de humedad.

Con frecuencia es conveniente reforzar las poliamidas con fibra de vidrio para mejorar su resistencia y utilidad. Sin embargo, hasta el presente se presentan proble-

mas debido a la contracción de los artículos colados monoméricos tras la polimerización, incapacidad para incorporar mayores cantidades de fibra y similares.

5 La Patente USA No. 3.166.553 se relaciona con el moldeo de poliamidas a una temperatura sustancialmente inferior a su punto de reblandecimiento, al objeto de evitar la formación de burbujas, cavidades y similares. No se ha sugerido nada en relación con la incorporación de altas cantidades de fibra de vidrio, fibras teniendo una larga longitud o similares.

10

La Patente USA No. 3.962.172 se relaciona con un material de moldeo de poliamida reforzada con fibra de vidrio, que tiene una elevada resistencia al impacto, y en donde la cantidad de fibra de vidrio oscila entre 10 y 70 partes en peso, relacionándose también con el revestimiento de las fibras con un polímero formador de película preparado a partir de un monómero de acrilato de alcanodiol-acetato de etilo. Asimismo, esta patente se relaciona con una baja carga de fibras y con fibras que son de una longitud muy pequeña, es decir

15

20 de 0,1 a 1 mm.

La Patente USA No. 3.386.943 se relaciona con un método para polimerizar lactamas en presencia de cargas o agentes de refuerzo, tales como varios metales y similares. Se utiliza un agente de acoplamiento silánico específico para unir la lactama a la carga mineral. En adición, se utiliza una polimerización en dos etapas en donde en primer lugar el compuesto silánico se une o aglomera con la carga mineral y, en segundo lugar, se polimeriza una lechada que contiene lactama. Esta patente no sugiere nada en relación con una elevada carga

25

30 de fibra de vidrio, empleo de fibras de vidrio de larga longi-

tud o polimerización a temperaturas elevadas.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio en donde, tras la polimerización, se presenta una contracción muy pequeña e incluso ninguna contracción.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio, como anteriormente, que es fácilmente preparado, barato y no requiere la presencia de aditivos para evitar la formación de burbujas.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar un artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio, como anteriormente se ha citado, que tiene excelentes propiedades físicas.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio, como anteriormente se ha citado, que contiene una elevada carga de fibra de vidrio, en donde las fibras de vidrio son de larga longitud y en donde se pueden utilizar fibras de vidrio continuas, tal como en géneros de vidrio, tejidos de vidrio, esterillas de vidrio y similares.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio, como anteriormente, en donde se utiliza un proceso de una sola etapa, según el cual se añade una solución líquida de lactama a un molde libre de humedad que contiene fibras de vidrio y se polimeriza entonces para producir el artículo.

Generalmente, una composición de poliamida reforzada con fibra de vidrio comprende: de 65 a 90% en peso apro

ximadamente de fibra de vidrio, basado en la fibra de vidrio y poliamida; teniendo dichas fibras de vidrio una longitud de por lo menos 6 mm; estando dichas fibras de vidrio en íntimo contacto con la poliamida y sirviendo como agente de refuerzo; de 10 a 35 % en peso aproximadamente de dicha poliamida, basado en la fibra de vidrio y poliamida; teniendo dicha poliamida un peso molecular promedio en número de 2.000 a 50.000 aproximadamente; habiéndose obtenido la poliamida a partir de un monómero de lactama líquido que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y con el empleo de un sistema catalítico termicamente activado; conteniendo dicho sistema catalítico un catalizador de lactama de metal alcalino y un promotor, seleccionándose el metal alcalino del catalizador del grupo consistente en sodio, litio y potasio y teniendo la lactama del catalizador de 3 a 16 átomos de carbono; seleccionándose el promotor del grupo consistente en (a) una acil-lactama en donde el grupo acilo contiene un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los anteriores; conteniendo dicha lactama de 3 a 16 átomos de carbono; (b) el producto de reacción de un diisocianato de fórmula $R(N=C=X)$ y una lactama de 3 a 16 átomos de carbono, siendo dicho grupo R un grupo alquilo con 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 4 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los anteriores, y siendo X oxígeno o azufre; y (c) varios compuestos seleccionados del grupo consistente en N,N'-di(fenilcarbamil)-N,N'-dimetilurea, etilendisuccinimida, cloruro cianúrico, diisopropil-carbodiimida, N,N-diciclohexil-cianamida, triacetamida, N,N-dibenzoilnilina, N-acetil-N-etil-p-tolueno-sulfonamida, N,N-di(p-toluenosulfonyl)anilida, N-nitroso-2-pirrolidona, N-nitroso-N-metilbencenosulfonamida.

Adicionalmente, el procedimiento para la formación de la poli-
amida reforzada con fibra de vidrio comprende las etapas de:
añadir de 65 a 90 partes en peso aproximadamente de fibra de
vidrio a un molde; teniendo dicha fibra de vidrio una longitud
5 de por lo menos 6 mm; preparar una solución líquida de lactama
anionicamente polimerizable; formar dicha solución líquida
de lactama añadiendo conjuntamente un agente aglomerante si-
lánico de la fibra de vidrio, un catalizador, un promotor y
una cantidad de monómeros de lactama de modo que tras la poli-
10 merización se produzca de 10 a 35 partes en peso aproxima-
damente de poliamida, teniendo dichos monómeros de lactama de
3 a 16 átomos de carbono; oscilando la cantidad del agente
aglomerante silánico entre 0,01 y 10,6 partes en peso aproxi-
madamente por 100 partes en peso de fibra de vidrio; siendo di-
15 cho catalizador una lactama de metal alcalino, en donde el me-
tal alcalino se elige del grupo consistente en sodio, litio
y potasio y en donde la lactama de dicha lactama de metal al-
calino tiene de 3 a 16 átomos de carbono; seleccionándose el
promotor del grupo consistente en (a) una acil-lactama en don-
20 de el grupo acilo se elige del grupo consistente en un grupo
alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de
4 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de
carbono y combinaciones de los anteriores, teniendo dicha lac-
tama de 3 a 16 átomos de carbono; (b) un compuesto preparado
25 por reacción de una lactama que tiene de 3 a 16 átomos de car-
bono con un diisocianato de fórmula $R(N=C=X)$ en donde R se elige
del grupo consistente en un grupo alquilo de 2 a 20 átomos de
carbono, un grupo cicloalquilo de 4 a 20 átomos de carbono,
un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono y combinaciones de
30 los anteriores; y (c) diversos compuestos seleccionados del

grupo consistente en N,N'-di(fenilcarbamil)-N,N'-dimetilurea, etilendisuccinimida, cloruro cianúrico, diisopropil-carbodiimida, N,N-diciclohexil-cianamida, triacetamida, N,N-dibenzoilani-
lina, N-acetil-N-etil-p-toluenosulfonamida, N,N-di(p-tolueno-
5 sulfonil)anilida, N-nitroso-2-pirrolidona, N-nitroso-N-metil-
bencenosulfonamida, siendo la cantidad de dicho promotor de 2
a 50 mmoles aproximadamente por 100 gramos de dicho monómero
de lactama, de modo que se obtenga una poliamida con un peso
molecular del orden de 2.000 a 50.000 aproximadamente; siendo
10 la relación molar de dicho catalizador a dicho promotor de 1
a 3 aproximadamente; añadir dicha solución de lactama líquida
al molde; y calentar y polimerizar aniónicamente la solución
líquida de lactama a una temperatura comprendida entre 175 y
220°C aproximadamente, para producir la poliamida reforzada
15 con fibra de vidrio.

De acuerdo con los conceptos de la presente in-
vención, se obtiene una poliamida altamente cargada con fibra
de vidrio, que tiene excelentes propiedades físicas y poca o
ninguna contracción. El artículo se prepara fácilmente aña-
diendo una solución líquida de lactama a un molde que tiene
20 las fibras contenidas en el mismo y calentando a continuación
para producir la poliamida reforzada.

Las fibras de vidrio utilizadas según esta inven-
ción, pueden ser de cualquier tipo común o convencional. Conve-
nientemente, la fibra de vidrio tiene una longitud de 6 mm
25 o mayor, tales como longitudes de hasta 10, 15, 20, etc., mm,
e incluso continuas. De este modo, las fibras continuas se
pueden emplear en forma de géneros de vidrio, tejidos de fibra
de vidrio, esterillas de vidrio y similares. Si la fibra de vi-
30 drio no es de naturaleza continua, una gama conveniente es la

de 6 a 76 mm aproximadamente. El espesor de la fibra no es generalmente importante y puede oscilar entre 0,025 y 1,4 mm aproximadamente.

5 La cantidad de fibra de vidrio utilizada en el molde puede oscilar entre 65 y 90% en peso aproximadamente, basado exclusivamente en el peso de la fibra de vidrio misma y lactama polimerizada. La gama preferida es de 65 a 75 % aproximadamente. Naturalmente, el restante porcentaje en peso será de polímero de lactama, es decir de 10 a 35 % en peso.
10 aproximadamente, o con preferencia de 25 a 35 % aproximadamente.

15 Generalmente muchos tipos de fibra de vidrio tienen acabados o aglutinantes aplicados a las mismas por el fabricante. Estos acabados, aglutinantes y similares, llevarán a cabo el tipo de unión formada durante la polimerización de la lactama. De este modo, el único camino para determinar si un tipo particular de vidrio, con su acabado o aglutinante, es compatible con la química utilizada en la polimerización aniónica de la lactama, consiste en preparar materiales compuestos con cada tipo disponible. Si el tipo de acabado o
20 aglutinante de una fibra de vidrio no es adecuado, se puede eliminar fácilmente por combustión, para aplicar entonces un aglutinante adecuado de forma convencional, tal como sumergiendo simplemente las fibras de vidrio en una solución de revestimiento, o similar. En general, se puede utilizar cualquier tipo de aglutinante silánico convencional. Sin embargo, se prefieren los siguientes aglutinantes silánicos específicos:
25 hidrogenocloruro de N-beta-(N-vinilbencilaminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano,
30 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopro-

piltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil-N'-2-aminoetil)-3-propiltrimetoxisilano, y viniltriacetoxisilano. Generalmente, la cantidad de aglutinante de fibra de vidrio utilizado oscila entre 0,01 y 10 partes en peso aproximadamente y con preferencia entre 0,05 y 3 partes en peso aproximadamente, basado en 100 partes en peso de la fibra de vidrio.

La poliamida se forma por medio de la polimerización de monómeros de lactama que tienen de 3 a 15 átomos de carbono en total en el anillo lactama. Una lactama altamente preferida de esta invención es la caprolactama que tiene un total de 6 átomos de carbono.

El artículo de poliamida reforzado con fibra de vidrio de la presente invención, se forma añadiendo una solución de lactama a un molde que contiene fibras de vidrio y calentando a continuación el molde. La solución de lactama se puede añadir al molde de cualquier manera, de modo que se encuentre en íntimo contacto con la fibra de vidrio, tal como por colada, inyección y similares. Un aspecto importante de la presente invención es que el molde se encuentra preferiblemente libre de humedad. Esto se puede conseguir de cualquier manera, purgando el molde con un gas seco o inerte tal como nitrógeno, helio, argón y similares, o con cualquier otro gas que no reaccione con el monómero de lactama. Normalmente, resulta adecuado un contenido en humedad inferior a 50 partes por millón de agua.

La solución de lactama líquida comprende monómero de lactama, aglutinante de fibra de vidrio y un sistema catalítico que contiene un catalizador y un promotor. El catalizador de la presente invención es una lactama de metal alcalino

en donde la lactama tiene de 3 a 16 átomos de carbono. Metales alcalinos convenientes incluyen potasio y litio, prefiriéndose el sodio. A continuación se establecen diversos tipos de promotores. Convenientemente, el sistema catalítico contiene una gama de relación molar del catalizador de lactama de metal alcalino al promotor, del orden de 1 a 3 aproximadamente, prefiriéndose una gama de 1 a 2 aproximadamente. Puesto que el sistema catalítico contiene una menor cantidad de promotor que de catalizador, el promotor limitará en general al peso molecular de la poliamida formada, el cual será generalmente, en promedio en número, de 2.000 a 50.000 aproximadamente. Con el fin de formar dicha gama de peso molecular, la cantidad de promotor oscilará generalmente entre 2 y 50 mmoles aproximadamente por 100 gramos de lactama monómera.

El promotor puede ser una acil-lactama en donde la lactama contiene de 3 a 16 átomos de carbono, preferiblemente 6 átomos de carbono (caprolactama) y en donde el grupo acilo puede ser un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 4 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los anteriores. Adicionalmente, otro promotor consiste en el producto de reacción de un diisocianato con una lactama, en donde la lactama tiene de 3 a 16 átomos de carbono, prefiriéndose la caprolactama. Existen otros promotores que generalmente no caen en ningún grupo específico y que más adelante se mencionan. Ejemplos específicos de promotores de acil-lactama incluyen N-acetilcaprolactama, N-bencilcaprolactama, N-benzoilvalerolactama, N-(dimetilfosfinil)epsiloncaprolactama y los correspondientes compuestos tioacilo, tales como N-tiopropionilmaleimida y N-(dimetiltiofosfinil)epsiloncaprolactama. Podrá enten-

derse que el término "iniciador" ha sido aplicado a los verdaderos iniciadores N-acilo y a aquellos compuestos que acilarán un monómero de lactama para formar un iniciador de N-acil-lactama. Se prefiere el iniciador de N-acetilcaprolactama.

5 El promotor formado por la reacción de un diisocianato con una lactama tiene una estructura en donde un radical lactama está unido a cada grupo isocianato. En la preparación de este promotor, es importante que la reacción no se efectue en presencia de humedad o agua ya que los compuestos diisocianato, que son muy reactivos, reaccionarían con el agua y, de este modo, no formarían el compuesto promotor deseado. Por consiguiente, la reacción se puede efectuar en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argon y similares. Por otra parte, se ha encontrado que la reacción no debe efectuarse en presencia de ningún compuesto de lactama alcalina puesto que se produciría una red reticulada o gelificada en lugar del promotor deseado. Los diisocianatos convenientes tienen la fórmula $R(N=C=X)$ en donde R es un grupo alquilo de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo cicloalquilo de 4 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente y combinaciones de los anteriores, y en donde X es oxígeno o azufre, preferiblemente oxígeno. Ejemplos de diisocianatos específicos incluyen difenil-diisocianatos, 2,2,4-triisocianatodifeniléter, trifenil metanotriisocianato, benceno-1,2,4-triisocianato, naftaleno-1,3,7-triisocianato y similares. Diisocianatos altamente preferidos incluyen meta- ó para-fenilendiisocianato, difenilmetano-diisocianatos, ditolilendiisocianatos, dianisidina-diisocianatos, isoforona-diisocianatos, tolueno-diisocianatos, hexa-
25 metilendiisocianato y pentametilendiisocianato. Ejemplos de
30

promotores diisocianato preferidos incluyen los productos de reacción de toluenodiisocianato con la caprolactama y de hexametilendiisocianato con la caprolactama.

5 Los otros promotores incluyen N,N'-di(fenil-carbamil)-N,N'-dimetilurea, etilendisuccinimida, cloruro cianúrico, diisopropil-carbodiimida, N,N-diciclohexil-cianamida, triacetamida, N,N-dibenzoil-anilina, N-acetil-N-etil-p-toluenosulfonamida, N,N-di(p-toluenosulfonil)anilida, N-nitroso-2-pirrolidona, y N-nitroso-N-metilbencenosulfonamida.

10 De los diversos promotores, se prefiere el promotor obtenido como producto de reacción de un diisocianato con una lactama, especialmente cuando la lactama es caprolactama. Una lactama de metal alcalino altamente preferida es aquella en la cual lactama consiste igualmente en caprolactama.

15 Aunque no es necesario, la solución de lactama puede contener cualquier aditivo de lactama convencional, tal como un antioxidante, estabilizantes térmicos y contra la luz, pigmentos y similares. Dichos aditivos de poliamida son bien conocidos para los expertos en la materia. Sin embargo, y según esta invención, no es necesario añadir aditivo alguno
20 para evitar la formación de burbujas puesto que la contracción del artículo de poliamida reforzado es muy pequeña o nula.

Una vez que se ha añadido al molde la solución líquida de lactama que contiene monómero de lactama, sistema catalítico conteniendo promotores y catalizador y el compuesto aglomerante de la fibra de vidrio, la única etapa necesaria
25 para polimerizar la solución de lactama consiste en calentar el molde a una temperatura comprendida entre 175 y 220°C aproximadamente, más preferiblemente entre 175 y 200°C. Generalmente,
30 te, la polimerización se presenta fácilmente en un espacio corto

de tiempo, tal como unos pocos minutos hasta 1 hora, en función de la temperatura. El artículo producido tiene propiedades físicas muy buenas, tales como resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia a la compresión, dureza y similares. En general, el artículo puede utilizarse siempre que se desee una poliamida reforzada con fibra de vidrio relativamente barata, tal como en mobiliario, partes de automóviles, por ejemplo, guardabarros, capotas, tapas de pozos y en cualquier otra situación en donde se requiera altas propiedades de compresión, tracción y módulo. Naturalmente, en la producción de artículos grandes tales como guardabarros, mesas y similares, se prefieren las fibras de vidrio continuas tales como los diversos tejidos, géneros, esterillas, etc., de vidrio.

La invención se entenderá mejor con referencia al siguiente ejemplo.

EJEMPLO 1

(A) Se prepara una solución madre de caprolactama sódica 0,2 molar (catalizador) en caprolactama, colocando 600 g de caprolactama en escamas o una botella de bebida de 828 ml con 4,8 g de hidróxido sódico (0,12 moles) y una barra agitadora magnética revestida con teflón. La lactama se funde y mantiene a 100°C mientras se aplica un vacío de por lo menos 10 Pa durante 16 horas. Al final de este tiempo, se rompe el vacío con nitrógeno y se coloca en la botella un tapón de caucho con jeringa. El análisis de agua de Karl-Fischer demuestra que esta solución contiene menos de 10 ppm de agua.

(B) Se prepara una solución madre 0,4 molar de un promotor, haciendo reaccionar 11,4 ml (0,08 moles) de tolueno-diisocianato (TDI) con 189 ml de caprolactama a 100°C, en una botella de bebida, durante 0,5 horas. Ambas soluciones son

estables en el almacenamiento a 100°C durante más de 60 días.

(C) Con el fin de obtener muestras que puedan ser ensayadas, se utiliza un molde de 17,3 cm de diámetro que una vez cerrado proporciona una placa de 0,32 cm de espesor.

5 A este molde se añaden 84 g de fibra de vidrio de 6 mm que había sido limpiada por combustión. El molde se cierra y calienta a 100°C. A través de una torta de adición existente en la placa superior del molde, se añaden 60 ml de una mezcla de una solución 0,2 molar de caprolactama sódica y 1,68 ml de una

10 solución de N-acetilcaprolactama, por medio de una jeringa. Se elimina la puerta y se tapa y el molde se coloca en una prensa a 177°C durante 2 horas. Después de abrir, se obtiene un material compuesto con 66 % de fibra de vidrio. La viscosidad relativa del nylon, medida en ácido sulfúrico al 1%, es

15 de 1,79 dl/g e indica un peso molecular de 9.500 g/mol. Las piezas de ensayo cortadas de la placa tenían un módulo de flexión de 8,75 GPa a 23°C y de 5,57 GPa a 149°C, una resistencia a la flexión de 57,2 MPa a 23°C y de 33,6 MPa a 149°C y una dureza Rockwell de 70 en la escama "M".

20 Como se puede apreciar a partir del ejemplo 1, se obtienen datos relativamente buenos incluso cuando no se utiliza un aglutinante de vidrio.

De forma idéntica al ejemplo 1(C), se preparan otros ensayos en donde se varía la cantidad de fibra de vidrio, cantidad de catalizador de caprolactama sódica y cantidad de

25 promotor de N-acetilcaprolactama, tal y como se establece en la Tabla 1.

TABLA 1

	A	B	C
vidrio, 6 mm. - gramos	106	108	84
Caprolactama sódica - ml (milimoles)			
0,2 Molar	50 (10)	50 (10)	-
0,4 Molar	-	-	60 (24)
N-acetilcaprolactama, ml (milimoles)	1,40 (10)	0,70 (5)	1,68 (12)
Tiempo - horas	2	2	2
Temperatura - °C	177	177	177
% vidrio - rendimiento (gravimétrico)	73,2	-	60,4
rendimiento a 600°C (residuo cenizas)	-	71,9	65,9
Módulo de flexión a 23°C - GPa	7,31	8,56	9,19
a 149°C - GPa	5,68	4,75	5,53
Resistencia a la flexión a 23°C - MPa	33,9	59,5	45,7
a 149°C - MPa	25,3	33,2	26,6
Viscosidad relativa			
1 % H ₂ SO ₄	1,72	1,87	1,56
Peso molecular	8.600	10.500	6.500
Rockwell M	58,5	59	56

De este modo, puede apreciarse que las composiciones de poliamida reforzada con fibra de vidrio de esta invención proporcionan datos evidentemente buenos.

De forma similar al ejemplo 1(C), se preparan otras muestras excepto que a la solución líquida se añade una pequeña cantidad de agente aglutinante de vidrio. El tipo de agente aglutinante de vidrio, cantidad y datos físicos obtenidos se resumen en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

AGLUTINANTE DE VIDRIO	% EN PESO	MODULO DE FLEXION		RESISTENCIA A LA FLEXION MPa aprox.		ROCKWELL M
		GPa aprox.				
		25°C	149°C	25°C	149°C	
# 1	0,44	9,46	6,68	59,4	42,8	72
# 2	0,36	8,76	6,12	54,3	30,4	63
# 3	0,70	11,64	6,95	80,9	51,4	72

1 - N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano

2 - 3-cloropropiltrimetoxisilano

3 - Hidrógeno cloruro de N- β -(N-vinilbencilaminoetil)- α -aminopropiltrimetoxisilano.

Como podrá apreciarse a partir de la Tabla 2, el compuesto No. 3 proporciona los mejores resultados y, por tanto, es altamente preferido. Asimismo, podrá observarse que el amino-silano proporciona generalmente mejores propiedades que los compuestos de la Tabla 1.

De la forma indicada en el ejemplo 1 (C), se utilizan géneros de vidrio y una esterilla de vidrio, para obtener

los resultados que se indican en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

AGLUTINANTE DE VIDRIO	Vidrio		Flexión		Rockwell E
	MM	%	Módulo GPa (2500)	Resistencia, MPa	
5 Aminosilano ^(a)	tela	80	31,3	485,5	73
Ninguno	esterilla	70+	9,0	77,7	-13
Ninguno	tela	80	10,7	80,9	11
Vinilsilano ^(b)	tela	80	21,4	247,9	49
10 Metacrilato- cloruro de cromo (control)	tela	75	16,6	132,7	35

a - 3-aminopropiltrimetoxisilano

b - viniltriacetoxisilano.

15 Generalmente, las propiedades físicas de los diversos tejidos continuos de género de vidrio o esterilla de vidrio, fueron muy elevadas en comparación con las fibras de vidrio cortas (6 mm) que se muestran en la Tabla 1.

20 Con el fin de demostrar cualquier efecto de la temperatura de polimerización sobre las propiedades físicas, se moldearon otros artículos de forma similar al ejemplo 1(B) en donde se utilizó 0,25 % de un aglutinante de vidrio de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano con 0,4 moles de toluenodisocianato-bis-caprolactama como promotor. Todos los artículos compuestos contenían 65 % en peso de fibra de vidrio (6 mm) utilizando una
25 carga de nylon-6 para un peso molecular de 5.000 g por mol aproximadamente.

TABLA 4

	TEMP. °C	TIEMPO mins.	% H ₂ O sol ²	Flexión				
				Mod. GPa		Resistencia MPa		Rockwell M
				25°C	149°C	25°C	149°C	
5	180	120	1,2	7,54	6,88	73,8	47,2	83
	190	90	1,1	7,50	6,93	64,7	42,0	70
	200	60	1,3	7,83	5,86	61,6	38,0	69
	200	45	2,0	11,04	7,18	75,3	50,5	85
	200	30	1,6	8,56	5,28	56,3	35,5	59
10	200	15	1,2	12,19	7,55	75,8	44,7	72
	210	30	1,8	6,81	4,95	59,6	37,1	79
	220	20	2,0	7,21	5,91	70,5	41,4	61

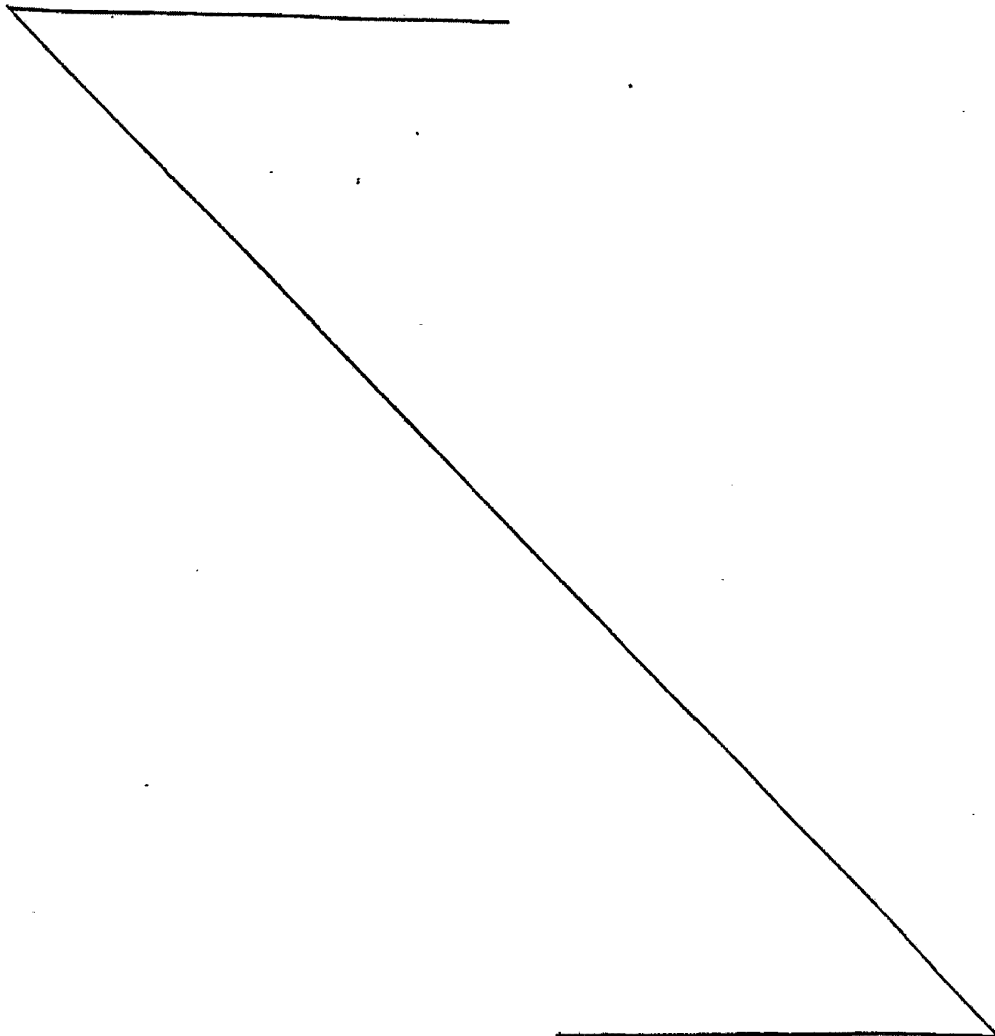
Como puede verse a partir de la Tabla 4, no puede detectarse indicio alguno de reducción de propiedades a partir del incremento de las temperaturas de polimerización. Como en las Tablas 2 y 3, es también fácilmente evidente en la Tabla 4 que las propiedades a elevadas temperaturas (149°C) se mejoran grandemente con respecto a las mostradas en el ejemplo 1.

En la Tabla 5, se muestra el efecto de utilizar el producto de reacción TDI como promotor y el amino-silano $\overline{N-(2\text{-aminoetil})\text{-aminopropiltrimetoxisilano}}$. Se obtuvieron las siguientes propiedades cuando los artículos contenían 65 % en peso de fibra de vidrio (6 mm). Por otra parte, las condiciones fueron idénticas a las del ejemplo 1 (B).

	Silano % en peso	TDI/Si	TABLA V Flexión				Rockwell M
			Mod. GPa		Resistencia		
			25°C	149°C	25°C	149°C	
	0,07	8	8,87	5,27	55,1	30,1	28
	0,25	8	8,73	5,57	93,3	43,3	69
30	0,50	8	10,25	5,92	90,5	42,2	84
	0,50	2	9,54	6,31	87,0	44,5	61
	1,07	2	11,61	6,54	122,7	65,8	86

5 El peso molecular cargado del nylon, dependió, naturalmente, de la relación molar del co-catalizador de producto de reacción TDI al silano y del porcentaje en peso de silano cargado y, de éste modo, varió entre 6.700 y 27.300 g por mol. Como puede apreciarse a partir de la Tabla V, se obtiene una mejora definida de la resistencia a la flexión al aumentar la cantidad de aminosilano.

10 Si bien la invención ha sido descrita detalladamente con anterioridad, podrán hacerse muchas modificaciones sin desviarse del espíritu de la invención aquí descrita, cuyo alcance viene medido exclusivamente por las reivindicaciones anexas.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de una poliamida reforzada con fibra de vidrio, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) añadir de 65 a 90 partes en peso aproximadamente de fibras de vidrio a un molde, teniendo dichas fibras de vidrio una longitud de por lo menos 6 mm;
- (b) preparar una solución de lactama líquida aniónicamente polimerizable;
- 10 (c) formar dicha solución de lactama líquida añadiendo conjuntamente un agente aglutinante silánico para la fibra de vidrio, un catalizador, un promotor y una cantidad de monómeros de lactama tal que tras la polimerización se produzca de 10 a 35 partes en peso de una poliamida, teniendo dichos monómeros de lactama de 3 a 16 átomos de carbono; siendo la cantidad de agente aglutinante silánico del orden de 0,01 a 10,6 partes en peso por 100 partes de dicha fibra de vidrio; siendo el catalizador una lactama de metal alcalino, cuyo metal alcalino se elige del grupo consistente en sodio, litio y potasio y teniendo la lactama de dicha lactama de metal alcalino de 3 a 16 átomos de carbono; seleccionándose el promotor del grupo consistente en (1) una acil-lactama en donde dicho acilo se elige del grupo consistente en un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 4 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los anteriores, y teniendo la lactama de 3 a 16 átomos de carbono; (2) un compuesto preparado por reacción de una lactama que tiene de 3 a 16 átomos de carbono con un compuesto diisocianato de fórmula $R(N=C=X)$ en donde R se elige entre un grupo alquilo de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 4 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los
- 15
- 20
- 25
- 30

anteriores; y (3) diversos compuestos seleccionados del grupo consistente en N,N'-di(difenilcarbamil)-N,N'-dimetilurea, etilen disuccinimida, cloruro cianúrico, diisopropil-carbodiimida, N,N-diciclohexil-cianamida, triacetamida, N,N-dibenzoil-anilina, N-acetil-N-etil-p-toluenosulfónamida, N,N-di(p-toluenosulfonil)-anilida, N-nitroso-2-pirrolidona, y N-nitroso-N-metilbencenosulfonamida; oscilando la cantidad de dicho promotor entre 2 y 50 milimoles aproximadamente por 100 g del monómero de lactama, de modo que se obtenga una poliamida con un peso molecular de 2.000 a 50.000 aproximadamente; siendo la relación molar de catalizador a promotor de 1 a 3 aproximadamente;

(d) añadir dicha solución de lactama líquida al molde; y

(e) calentar y polimerizar aniónicamente la solución de lactama líquida, a una temperatura comprendida entre 175 y 220°C aproximadamente, para producir la poliamida reforzada con fibra de vidrio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del aglutinante para la fibra de vidrio oscila entre 0,05 y 3 partes en peso aproximadamente, siendo la lactama del citado monómero de lactama, de la lactama de metal alcalino, de la acil-lactama y de lactama que reacciona con el diisocianato, caprolactama; siendo el metal alcalino sodio, y siendo el promotor acílico N-acetilcaprolactama; seleccionándose el diisocianato del grupo consistente en tolueno-diisocianato y hexametilen-diisocianato; siendo la cantidad de fibra de vidrio de 65 a 75% aproximadamente, oscilando la cantidad de poliamida entre 20 y 35% aproximadamente, siendo el peso molecular de la poliamida de 5.000 a 15.000 aproximadamente y en donde el agente aglutinante para la fibra de vidrio se elige del grupo consistente en viniltriacetoxisilano, hidrógeno cloruro

