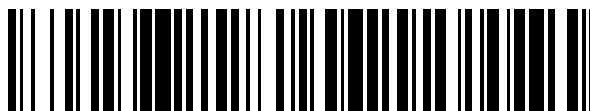


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 496**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2017 PCT/EP2017/057351**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17182241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2017 E 17712808 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3445809**

54 Título: **Composición polimerizable**

30 Prioridad:

18.04.2016 EP 16165758

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

21.07.2020

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln , DE**

72 Inventor/es:

**MORICK, JOACHIM;
WITT, MICHAEL;
GITTEL, DIETER;
FUCHS, DOMINIC y
FRANK, MICHAELA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 496 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimerizable

5 La presente invención se refiere a una composición polimerizable especial, a un procedimiento para su preparación así como a su uso y, con ello, a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto reforzado con fibras usando esta composición polimerizable.

10 Se sabe que al fabricar plásticos compuestos, que están constituidos por una estructura de refuerzo textil y una matriz de poliamida 6 y cuya matriz PA 6 se forma con la ayuda de una polimerización *in situ*, habitualmente se transfiere una lactama a una cavidad junto con al menos un catalizador y al menos un activador, en el que se ha insertado previamente el tejido de refuerzo textil.

15 A este respecto, el tejido se impregna en primer lugar por la masa fundida monomérica de baja viscosidad y luego se polimeriza aniónicamente en el molde, produciéndose directamente o "*in situ*" el componente plástico compuesto. Un tal procedimiento se denomina en lo sucesivo "moldeo por inyección con reacción" de poliamida 6, abreviado RIM PA 6 (por sus siglas en inglés).

20 La matriz plástica de los plásticos compuestos RIM PA 6 corresponde al clásico "fundición PA 6"; véase para ello también P. Wagner, Kunststoffe 73, 10 (1983), páginas 588 - 590.

Solamente el activador permite reducir la temperatura de polimerización hasta el punto de que la polimerización se vuelva interesante para procesos técnicos y pueda retirarse un cuerpo compuesto del molde en pocos minutos.

25 como activadores para la polimerización de caprolactama aniónica se utilizan preferentemente isocianatos y haluros de ácido, en particular isocanatos bloqueados con caprolactama.

30 Para lograr buenas propiedades mecánicas, la calidad de la conexión entre fibra y matriz es importante en el caso de materiales compuestos de fibra. Por esta razón, las fibras de refuerzo generalmente se pretratan con un denominado encolante promotor de la adhesión, para mejorar la baja similitud química entre las fibras y la matriz circundante. Los encolantes aplicados establecen así la conexión o la unión en arrastre de fuerza a la matriz real.

35 La fabricación de materiales compuestos de fibra ya se conoce por numerosas publicaciones, así, los documentos WO2012/045806 y WO2014/086757 describen procedimientos en los cuales respectivamente una mezcla monomérica de lactama, activador y catalizador se producen en un procedimiento de fusión y luego se hacen reaccionar en una etapa posterior con un material de fibra para formar un material compuesto de fibra. Las composiciones polimerizables de ϵ -caprolactama y catalizador así como activador se conocen por el documento WO 2013/144132, al igual que la adición de colorantes.

40 La coloración negra de la matriz de poliamida es deseable para muchas aplicaciones. Como colorante para PA6 se conoce por el documento DE 69713193 como producto de nigrosina, entre otras cosas, el colorante C.I. Solvent Black 7. Coloraciones negras habituales, como las que se usan, por ejemplo, en los procedimientos de moldeo por inyección de poliamida, se basan predominantemente en negro de humo, que está disponible comercialmente en diferentes tamaños de partículas. La empresa Orion Engineered Carbons GmbH, Hahnstrasse 49, 60528 Fráncfort, 45 comercializa negros de humo de este tipo con la denominación Corax ®.

50 Sin embargo, tales partículas de negro de humo, preferentemente nanoparticuladas, son poco adecuadas para la aplicación en procedimientos RIM PA 6, puesto que una distribución desigual de los pigmentos negros da como resultado el plástico compuesto resultante. El plástico compuesto parece ópticamente no homogéneo y, por ello, de menor calidad. Aparte de eso, las impurezas habituales contenidas en el negro de humo frecuentemente dan como resultado un aumento en el contenido de monómero residual de caprolactama en el plástico compuesto terminado.

55 Es cierto que también se describen colorantes tales como colorantes acínicos para ennegrecer las masas fundidas de poliamida, por ejemplo, en el documento DE 10117715, pero los inventores han descubierto que, cuando se usa antes de la polimerización, la polimerización se interrumpe significativamente, lo cual se demuestra, entre otras cosas, por el aumento de los contenidos de monómero residuales.

Planteamiento del objetivo:

60 Por eso, todavía existe la necesidad de una solución para producir un material compuesto reforzado con fibra de color negro, en particular a través de un procedimiento RIM PA 6, en el que se eviten las desventajas de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica y, en particular, resulte una coloración negra uniforme del plástico compuesto y, simultáneamente, los contenidos residuales de monómero, con respecto a la matriz de PA 6 pura, se encuentren por debajo del 1,0 % en peso.

65

Logro del objetivo y objeto de la invención:

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que el objetivo planteado se puede resolver con una composición polimerizable, que contiene

- a) al menos una amida cíclica,
- b) del 1,6 al 5,0, preferentemente del 1,8 al 3,5 % en peso, de al menos un poliisocianato bloqueado, y
- c) del 0,8 al 2,0 % en peso de al menos un catalizador para la polimerización de la amida cíclica y
- d) del 0,1 al 0,8, preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso, del colorante C.I. Solvent Black 7,

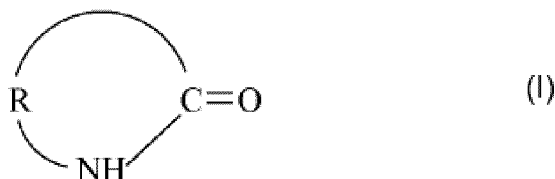
haciendo referencia las indicaciones en peso de los componentes b) a d) a la suma de los componentes a) a d) y dando como resultado la suma de los componentes a) a d) el 100 %.

Preferentemente, la composición polimerizable de acuerdo con la invención contiene del 50 al 100 % en peso de los componentes a) a d), preferentemente del 80 al 100 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Más preferentemente, la composición polimerizable de acuerdo con la invención contiene los componentes a) a d) en más del 95 % en peso, en particular más del 98 % en peso.

De esta manera, pueden prepararse plásticos compuestos RIM PA6 de color negro intenso y, sobre todo, de color uniforme, que presentan contenidos de monómero residual simultáneamente bajos por debajo del 1,0 % en peso, con respecto a la matriz polimérica.

Componente a)

Como amida cíclica del componente a) se utiliza preferentemente una amida de la fórmula general (I),



representando R un grupo alquileo C₃-C₁₃, en particular un grupo alquileo C₅-C₁₁.

Como amidas cíclicas del componente a) son apropiadas en particular lactamas de fórmula (I), tales como ε-caprolactama, 2-piperidona (δ-valerolactama), 2-pirrolidona (γ-butirolactama), enantolactama, laurilactama, laurilactama o sus mezclas. Preferentemente, la amida cíclica del componente a) representa caprolactama, laurilactama o sus mezclas. Más preferentemente, como lactama se utiliza exclusivamente caprolactama o exclusivamente laurilactama.

Componente b)

En el caso del activador del componente b), se trata preferentemente de un tal a base de poliisocianatos alifáticos bloqueados, tales como diisocianato de isoforona (IPDI) o en particular aquellos de la fórmula OCN-(CH₂)₄₋₂₀-NCO tales como diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de octametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de undecametileno o diisocianato de dodecametileno. Resulta especialmente preferente el diisocianato de hexametileno (HDI) bloqueado.

Como agente de bloqueo de los poliisocianatos del componente b) resulta preferente isocianato bloqueado con lactama, en particular poliisocianato bloqueado con caprolactama. A este respecto, en principio también pueden emplearse poliisocianatos bloqueados de manera diferente en una mezcla.

Resulta especialmente preferente HDI bloqueado con caprolactama, N,N'-hexano-1,6-diilbis (hexahidro-2-oxo-1H-azepin-1-carboxamida), n.º de CAS: 5888-87-9.

La relación de masa de la amida cíclica del componente a) respecto al poliisocianato bloqueado del componente b) puede variarse dentro de amplios límites y por regla general asciende de 1:1 a 10 000: 1, preferentemente 5: 1 a 2000: 1, más preferentemente 20: 1 a 1000: 1.

Componente c)

El catalizador c) para la polimerización de la amida cíclica se selecciona preferentemente del grupo que consta de caprolactamato de sodio, caprolactamato de potasio, caprolactamato de bromuro y magnesio, caprolactamato de cloruro y magnesio, bis-caprolactamato de magnesio, hidruro de sodio, sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio, etanolato de sodio, propanolato de sodio, butanolato de sodio, hidruro de potasio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio, etanolato de potasio, propanolato de potasio y butanolato de potasio, preferentemente del grupo que consta de hidruro de sodio, sodio y caprolactamato de sodio, más preferentemente caprolactamato de sodio.

La proporción molar de amida cíclica a) respecto a catalizador c) puede variarse dentro de amplios límites, por regla general asciende de 1: 1 a 10000: 1, preferentemente 5: 1 a 1000: 1, más preferentemente 1: 1 a 500: 1.

Componente d)

El colorante C.I. Solvent Black 7 posee diferentes números de CAS, tales como en particular CAS 8005-02-5 o CAS 101357-15-7.

C.I. Solvent Black 7 también se describe como producto de reacción

- de las sustancias de origen nitrobenzeno, anilina y clorhidrato de anilina en presencia de un catalizador de hierro o de cobre, en particular a una temperatura de 180 a 200 °C y posterior aislamiento como base libre o
- de las sustancias de origen nitrofenol o nitrocresol, anilina y clorhidrato de anilina en presencia de un catalizador de cobre, en particular a una temperatura de 180 a 200 °C y posterior aislamiento como base libre.

Los productos comerciales preferentes de C.I. Solvent Black 7 son Nubian Black® TH 807, Nubian Black® TN 870 disponibles comercialmente de la empresa ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., 7-15, 1-chome Minami-honmachi, Chuo-ku, Osaka, 541-0054, Japón, o NIGROSIN® de la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

La composición polimerizable de acuerdo con la invención puede contener uno o varios polímeros, pudiendo estar seleccionado el polímero en principio de polímeros que se obtienen durante la polimerización de la composición polimerizable de acuerdo con la invención, polímeros que difieren de los mismos y mezclas poliméricas.

En una forma de realización adecuada, la composición polimerizable de acuerdo con la invención también puede contener carga. Las cargas, en particular cargas de partículas, pueden presentar una amplia gama de tamaños de partículas, que van desde el polvo hasta las partículas de grano grueso. Como material de carga se consideran cargas y/o materiales fibrosos orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, pueden utilizarse cargas inorgánicas, tales como caolín, creta, wollastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, grafito, partículas de vidrio, por ejemplo, esferas de vidrio, cargas a nanoescala, tales como nanotubos de carbono, negro de carbón, filosilicatos a nanoescala, óxido de aluminio (Al_2O_3) a nanoescala, dióxido de titanio (TiO_2) a nanoescala, nanotubos de carbono, grafeno, fitosilicatos y dióxido de silicio (SiO_2) a nanoescala. Es cierto que también pueden usarse conjuntamente negros de humo, pero preferentemente su porcentaje es inferior al 1 % en peso, en particular inferior al 0,1 % en peso.

Preferentemente, se utilizan cargas en una cantidad del 0 al 90 % en peso, en particular del 0 al 50 % en peso, con respecto a la composición polimerizable de acuerdo con la invención.

Además, pueden emplearse uno o varios materiales fibrosos. Estos están seleccionados preferentemente de fibras de refuerzo inorgánicas conocidas, tales como fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de ácido silícico, fibras de cerámica y fibras de basalto; fibras de refuerzo orgánicas, tales como fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nailon, fibras de polietileno; y fibras naturales, tales como fibras de madera, fibras de lino, fibras de cáñamo y fibras de sisal.

En particular, resulta preferente la utilización de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro o fibras metálicas. Las fibras mencionadas se utilizan preferentemente como fibras sin fin, por ejemplo, en forma de cintas, mallas textiles, tejidos o géneros de punto. También es posible utilizar una deposición de fibras sin ordenar, por ejemplo, en forma de esteras, materiales no tejido o incluso fibras cortadas de diferentes longitudes de fibra, en particular de 0,1 mm a varios cm de longitud, preferentemente de hasta 5 cm de longitud.

Sin embargo, la utilización de estos materiales de fibra solamente se realiza preferentemente en la aplicación de la composición polimerizable de acuerdo con la invención para producir el material compuesto reforzado con fibra de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferente, la composición polimerizable de acuerdo con la invención puede contener uno o varios aditivos adicionales. Como aditivos pueden agregarse, por ejemplo, estabilizadores, tales como sales de cobre, colorantes, agentes antiestáticos, desmoldeantes, antioxidantes, fotoestabilizantes, estabilizadores de PVC, lubricantes, desmoldeantes, agentes de expansión, y combinaciones de los mismos. Resultan preferentes estos aditivos en una cantidad del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 4 % en peso, más preferentemente del

0 al 3,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimerizable. Si se utilizan como aditivos retardantes de llama o modificadores de impacto, entonces estos aditivos se utilizan del 0 al 45 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimerizable.

- 5 La composición polimerizable puede contener al menos un aditivo, preferentemente en una cantidad de al menos el 0,01 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimerizable, más preferentemente de al menos el 0,1 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimerizable, en particular de al menos el 0,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimerizable.
- 10 Preferentemente, la composición polimerizable de acuerdo con la invención contiene como aditivo al menos un modificador de impacto. Si se utiliza un compuesto polimérico como modificador de impacto, entonces este se atribuye a los polímeros mencionados anteriormente. En particular, como modificador de impacto se utiliza un polímero de polidieno (por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno). Estos contienen preferentemente grupos anhídrido y/o epoxi. El polímero de polidieno presenta, en particular, una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, preferentemente por debajo de -10 °C, más preferentemente por debajo de -20 °C. El polímero de polidieno puede basarse en un copolímero de polidieno con poliacrilatos, acrilatos de polietileno y/o polisiloxanos se basan y prepararse mediante los procedimientos habituales (por ejemplo, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en solución, polimerización en fase gas).
- 15
- 20 Preferentemente, la composición polimerizable está presente en forma de su masa fundida. Esto es preferentemente el caso a su temperatura de fusión o superior, preferentemente a una temperatura de más de 70 °C.

Preparación de la composición polimerizable

- 25 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de la composición polimerizable, caracterizada por que una amida cíclica del componente a) se pone en contacto con al menos un poliisocianato bloqueado del componente b) y al menos un catalizador del componente c) y un colorante del componente d).

- 30 Para proporcionar la composición polimerizable, los componentes b) y c) se mezclan preferentemente en primer lugar independientemente uno del otro en a), a continuación estas mezclas individuales se mezclan entre sí. Además, el colorante d) se agrega preferentemente a uno o ambos de la preparación independiente de a) y b).

- 35 A este respecto, la mezcla puede realizarse en forma sólida de los respectivos componentes individuales a) y b) y d) así como de a) y c) y d) o en forma líquida y fundida. Preferentemente, d) se mezcla en a) y b).

La composición activadora obtenida a este respecto que contiene

- a) al menos una amida cíclica,
- 40 b) del 1,6 al 5,0, preferentemente del 1,8 al 3,5 % en peso, de al menos un poliisocianato bloqueado, y
- d) del 0,1 al 0,8, preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso, del colorante C.I. Solvent Black 7,

- 45 haciendo referencia las indicaciones en peso de los componentes b) y d) a la suma de los componentes a) a d), es asimismo objeto de la invención.

- 50 Preferentemente, la composición activadora de acuerdo con la invención contiene del 50 al 100 % en peso de los componentes a), b) y d), preferentemente del 80 al 100 % en peso, con respecto al peso total de la composición activadora. Más preferentemente, la composición activadora de acuerdo con la invención contiene los componentes a), b) y d) en más del 95 % en peso, en particular más del 98 % en peso.

La composición activadora de acuerdo con la invención preferentemente no contiene ningún catalizador del componente c).

- 55 Sin embargo, la mezcla activadora de acuerdo con la invención también puede estar presente como mezcla sólida en forma de su masa fundida.

- 60 En principio, lo mismo se aplica también a una mezcla de catalizador, que contiene los componentes a) c) y d), ascendiendo la indicación de cantidad para el componente c) del 0,8 al 2,0 % en peso de al menos un catalizador para la polimerización de la amida cíclica, con respecto a la suma de a), c) y d), y correspondiendo análogamente los detalles restantes a lo anterior para la composición activadora.

- 65 Preferentemente, la mezcla de las mezclas separadas preparadas previamente se realiza en forma líquida, preferentemente a una temperatura de 70 a 120 °C. A este respecto, el activador se utiliza en particular en forma de la composición activadora de acuerdo con la invención. Para transferir la fase mixta líquida de los componentes a), b), c) y d), se selecciona preferentemente una temperatura que es igual o mayor que el punto de fusión de la mezcla

resultante.

La mezcla de los componentes puede realizarse discontinua o continuamente. El experto conoce dispositivos adecuados para mezclar los componentes. Para la mezcla discontinua se usan preferentemente depósitos de agitación o amasadoras. Los procesos de mezcla continua se realizan preferentemente en la extrusora o en una máquina de moldeo por inyección, así como también a través de elementos de mezcla estáticos, que están implementados en un cabezal de mezcla o directamente en la herramienta. También pueden utilizarse cabezales de mezcla de alta presión conocidos por el procesamiento de poliuretano, en los cuales la mezcla se logra a través de la energía cinética del material.

Preferentemente, el dispositivo de mezcla se puede templar. La mezcla de los componentes puede realizarse, por ejemplo, continuamente en una extrusora.

Los componentes individuales de los activadores, así como los catalizadores, también pueden utilizarse en forma de productos comerciales terminados.

Un posible activador del componente b) es el diisocianato de hexametileno bloqueado con caprolactama en caprolactama, por ejemplo, comercialmente con la denominación Brüggolen® C20 de la empresa Brüggemann o Addonyl® 8120 de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

Como catalizador puede utilizarse una solución de caprolactamato de sodio en caprolactama, por ejemplo, Brüggolen® C10 de la empresa Brüggemann, que contiene del 17 al 19 % en peso de caprolactamato de sodio en caprolactama, o Addonyl KAT NL de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, que contiene el 18,5 % en peso de caprolactamato de sodio en caprolactama. Como catalizador c) es apropiado asimismo en particular de caprolactamato de bromuro y magnesio, por ejemplo, Brüggolen® C1 de la empresa Brüggemann.

Como colorante puede utilizarse Nubian Black® de la empresa ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD, Japón, en particular los tipos TN 807 y TN 870. La composición polimerizable generalmente se maneja en estado líquido cerca de la temperatura de polimerización y, por eso, posee una alta reactividad, de manera que se recomienda una puesta en contacto rápida con el refuerzo de fibra.

Fabricación de un material compuesto de fibra

La invención se refiere además a un procedimiento para producir un material compuesto de fibra, caracterizado por que

i) la composición polimerizable de acuerdo con la invención o sus componentes individuales a), b), c) y d) se ponen en contacto con fibras y

ii) la composición resultante se trata a una temperatura de 120 a 300 °C, preferentemente de 120 a 250 °C, en particular de 140 a 180 °C.

Preferentemente, la fabricación de acuerdo con la invención de un material compuesto de fibra también se caracteriza por que

i) la composición activadora de acuerdo con la invención se pone en contacto con el componente individual c), en particular con una mezcla de componentes a) y c) y a continuación con fibras y

ii) la composición resultante se trata a una temperatura de 120 a 300 °C.

En este sentido, las fibras pueden ponerse en contacto con la composición polimerizable de varios modos.

1) Al insertarse fibras, en particular estructuras de refuerzo textil, en un molde estanco a la presión calentado, preferentemente a una temperatura de 120 a 170 °C, y presionarse la composición polimerizable mediante sobrepresión, infiltrándose preferentemente la fibra y luego, dado el caso, a una temperatura elevada, preferentemente de 120 a 300 °C, polimerizando la composición polimerizable.

2) Al crearse un vacío en el molde estanco a la presión con la misma estructura que en 1 y absorberse la composición polimerizable de acuerdo con la invención.

3) Mediante una combinación de presión negativa y sobrepresión como en 1 y 2, la composición polimerizable se transfiere al molde.

4) La fabricación tiene lugar en una extrusora, cuyas corrientes de entrada contienen fibras, en particular fibras cortas, y la composición polimerizable, accionándose la extrusora a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero resultante de la composición polimerizable, en particular PA6, PA 12 o los copolímeros.

5) La fabricación tiene lugar en una extrusora, cuyas corrientes de entrada contienen uno o varios componentes individuales de la composición polimerizable de acuerdo con la invención en forma sólida o líquida y fibras.

6) La fabricación tiene lugar mediante un procedimiento de fundición centrífuga clásica, introduciéndose la

composición polimerizable de acuerdo con la invención o sus componentes individuales a), b), c) y d) en forma sólida o líquida y reforzándose con fibras, preferentemente en forma de fibras cortas o en forma de estructuras de refuerzo textil.

7) La fabricación se realiza de manera continua por impregnación de fibras, en particular de tejidos, que se polimeriza después de la aplicación de la composición polimerizable de acuerdo con la invención en forma líquida a una temperatura de 120 a 300 °C, mediante lo cual se producen láminas de material compuesto o chapas orgánicas, perfiles o tubos de poliamidas reforzadas con fibra sin fin.

Resultan preferentes las alternativas 1, 2 o 3, insertándose fibras, en particular estructuras de refuerzo textil, en un molde estanco a la presión calentable. A continuación, la composición polimerizable se transfiere al molde mediante una sobrepresión de 1 a 150 bar y/o a una presión negativa del molde (herramienta) de 10 a 900 mbar.

Después de que el molde se haya llenado completamente con la composición coloreada polimerizable de acuerdo con la invención, la polimerización se realiza a temperaturas de 120 a 250 °C, preferentemente de 140 a 180 °C. El componente compuesto se crea directamente en el molde.

Asimismo, resulta preferente la manera de procedimiento anterior, creándose una presión negativa en el molde estanco a la presión, preferentemente de 5 a 800 mbar y absorbiéndose la composición polimerizable en el molde y, después de llenar el molde con la composición polimerizable, aumentándose la temperatura para la polimerización preferentemente a una temperatura de 120 a 250 °C.

También es posible una combinación de presión negativa y sobrepresión para llenar el molde con la composición polimerizable.

Además, resulta ventajoso efectuar la polimerización en un procedimiento de fundición centrífuga clásico, introduciéndose la composición polimerizable en el molde en forma sólida o líquida e introduciéndose las fibras en forma de fibras cortas o en forma de refuerzos textiles previamente colocados.

En la preparación de la composición polimerizable de acuerdo con la invención, como también en la fabricación de acuerdo con la invención de los materiales compuestos reforzados con fibras, puede resultar ventajoso mantener lo más bajo posible el porcentaje de componentes que no participan en la preparación de la composición polimerizable o del material compuesto reforzado con fibras. Entre estos se incluyen especialmente agua, dióxido de carbono y/u oxígeno. Por eso, en una realización especial, los componentes y equipos utilizados están esencialmente libres de agua, dióxido de carbono y/u oxígeno. Una posibilidad es que la cavidad cerrada de la herramienta usada se someta en primer lugar al vacío, antes de inyectarse la masa fundida. Otra opción adicional es usar gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón. La composición polimerizable usada, así como las cargas o materiales de refuerzo (fibras, tales como superficies textiles) pueden almacenarse en una atmósfera de gas inerte, o superponerse en ella.

Fibras

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, como fibras se utilizan fibras cortas, fibras largas, fibras sin fin o mezclas de las mismas.

En el sentido de la invención, las "fibras cortas" tienen una longitud de 0,1 a 1 mm, las "fibras largas" tienen una longitud de 1 a 50 mm y las "fibras sin fin" tienen una longitud de más de 50 mm. Las fibras sin fin se utilizan para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras, preferentemente en forma de una estructura textil, por ejemplo, como tejidos, tejidos de punto por trama, géneros de punto, mallas textiles o materiales no tejidos. Los componentes con fibras sin fin estiradas por regla general alcanzan valores muy altos de rigidez y de resistencia.

Preferentemente, como material de fibra se utiliza uno de hilos sin fin o fibras para hilar sin fin, que se han seguido procesando para formar superficies textiles tales como mallas textiles, cintas, trenzados y tejidos, entre otras cosas. Estas superficies textiles también se denominan estructuras de refuerzo.

Las superficies textiles mencionadas anteriormente pueden tener una o varias capas así como usarse en diferentes combinaciones con respecto a las superficies textiles, tipos de fibras y sus cantidades de fibras. Preferentemente, se utilizan mallas textiles, mallas textiles multiaxiales, trenzados (multiaxiales) o tejidos, que constan de dos o más de dos, preferentemente de 2 a 12, capas.

Los materiales de fibra utilizados contienen como fibras preferentemente aquellas de minerales inorgánicos tales como carbono, por ejemplo, como fibras de carbono de bajo módulo o fibras de carbono de alto módulo, vidrios silíceos y no silíceos de distinto tipo, boro, carburo de silicio, metales, aleaciones de metal, óxidos de metal, nitruros de metal, carburos de metal y silicatos, así como materiales orgánicos tales como polímeros naturales y sintéticos, por ejemplo, poliácridonitrilos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, aramidas, polímeros de cristal líquido, sulfuros de polifenileno, poliétercetonas, polieteretercetonas, polieterimididas, algodón, celulosa y otras fibras naturales, por ejemplo, lino, sisal, fibra de gambo, cáñamo, abacá. Resultan preferentes materiales de elevado punto de fusión, por ejemplo, vidrios, carbono, aramidas, polímeros de cristal líquido, sulfuros de polifenileno, poliétercetonas,

polieteretercetonas y polieterimidias, resultan especialmente preferentes fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de acero, fibras de cerámica y/u otras fibras o hilos poliméricos suficientemente resistentes a la temperatura.

5 Las fibras pueden utilizarse en una cantidad del 5 al 65 % en volumen, con respecto al material compuesto de fibra resultante, correspondientemente, por ejemplo, a cuando se usan fibras de vidrio del 10 - 80 % en peso, pero preferentemente en una cantidad del 45-65 % en volumen, con respecto al material compuesto de fibra, siendo fibras especialmente preferentes fibras de vidrio y fibras de carbono.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una muy buena impregnación de las fibras de refuerzo con la masa fundida de caprolactama activada coloreada, una coloración uniforme del plástico compuesto resultante con contenido de monómero residual simultáneamente bajo y tiempos de polimerización adicionalmente aceptables de forma económica, y la formación de productos con buenas propiedades mecánicas.

15 Con la ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención, es posible producir materiales compuestos reforzados con fibras con un alto porcentaje de fibras y, en caso de estar presente, porcentaje de carga.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención resulta especialmente preferente si la composición polimerizable o sus componentes individuales a), b), c) y d) se ponen en contacto con del 5 al 65 % en volumen de fibras, en particular fibras de vidrio y fibras de carbono, con respecto al material compuesto de fibra resultante, preferentemente en una cantidad del 45-65% en volumen.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención resulta especialmente preferente para producir un material compuesto de fibra con un porcentaje de fibra, en particular porcentaje fibra de vidrio y de carbono, del 45-65 % en volumen, lográndose un contenido residual de amida monomérica a) de como máximo el 1,0 % en peso, con respecto a la matriz polimérica.

Ejemplos:

30 En un matraz de tres bocas se pesaron 200 g de ϵ -caprolactama y las cantidades indicadas en las tablas de catalizador, caprolactamato de sodio, n.º de CAS 2123-24-2 (el 18,5 % en peso en caprolactama; en forma de Addonyl Kat NL (empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH)).

35 Un segundo matraz de tres bocas se llenó con 200 g de ϵ -caprolactama y con las cantidades asimismo especificadas en las tablas de activador Addonyl 8120 y con el 1,0 % en peso de agente colorante negro del componente d).

40 En el caso de Addonyl 8120, se trata de un diisocianato de hexametileno bloqueado con caprolactama en ambos lados, concretamente de N,N'-hexano-1,6-diilbis (hexahidro-2-oxo-1H-azepin-1-carboxamida), n.º de CAS: 5888-87-9.

45 El contenido de ambos matraces se fundió en baños de aceite precalentados a 120 °C. A continuación, se evacuó a esta temperatura durante 10 minutos. Luego se llenaron ambos matraces con nitrógeno y se eliminaron los baños de aceite. Las masas fundidas se enfriaron hasta que la temperatura de las masas fundidas ascendió a 110 °C.

En un molde (herramienta de placa) estanco a la presión, enjuagado y pretemplado a 160 °C y con N₂ se insertaron mallas textiles de fibra de vidrio y luego se evacuó la cavidad (100 mbar).

50 En la siguiente etapa, el contenido del recipiente de almacenamiento se transfiere a la cavidad de la herramienta de placa por la presión negativa de 100 mbar y se polimeriza en la misma. El contenido de volumen de fibra fue constante en todas las placas compuestas producidas y se encontró aproximadamente en el 50 % en volumen. Los contenidos residuales de monómero del material compuesto de fibra se determinaron por extracción.

55 Los colorantes o coloraciones negros disponibles comercialmente se usaron por las siguientes empresas:

Nubian Black TH 807 y TN870 de la empresa ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD, Japón
Corax N 660, N550, N339, Carbon Black XPB538 de la empresa Orion Engineered Carbons GmbH, Fráncfort
negro de óxido de hierro (negro Bayferrox®, 375) de la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

60 Los resultados en forma de tabla:

Tabla 1: Formulaciones de polimerización usadas y los contenidos residuales de monómero logrados con ellas, así como la homogeneidad de la distribución de negro: extracción de la placa del molde después de 5 minutos (cantidades en gramos)

	Fibra*	Addonyl 8120 % en peso	Kat NL ** % en peso	Homogeneidad de la distribución de negro en la placa compuesta (clave: véase más abajo)	RMG
VGB 1	A	1,69	3,21	1	1,6
VGB 2	A	1,69	3,21	1	2,5
VGB 3	A	1,69	3,21	3	1,0
VGB 4	A	1,69	3,21	3	1,1
VGB 5	A	1,69	3,21	3	0,9
VGB 6	A	1,69	3,21	5	1,0
VGB 7	A	1,69	3,21	5	1,0

* Refuerzo A: tejido de fibra de vidrio de la empresa Interglas, tipo 92125 con un peso básico de 280 g/m², A este respecto, se trata de una fibra con un encolante no reactivo comercial, emparejado con poliamida. En la cavidad del molde de la herramienta de placa se insertaron respectivamente 9 capas del tipo de tejido.

** Porcentaje de catalizador puro: 0,59 % en peso con respecto a la matriz.

Abreviaturas:

VGB: Ejemplo comparativo

VGB 1: Nubian Black TH807
VGB 2: Nubian Black TN870
VGB 3: Corax N339
VGB 4: Corax N550
VGB 5: Corax N660
VGB 6: negro Bayferrox® 375
VGB 7: Carbon Black XPB538

Evaluación de la homogeneidad:

1: distribución perfectamente uniforme
3: se pueden reconocer claras diferencias en la coloración
5: diferencias extremas en la coloración

RMG: contenido de monómero residual, con respecto a la matriz polimérica

Véanse en las figuras 1 a 7 fotografías de las placas compuestas coloreadas para visualizar la coloración negra, orden correspondientemente al listado de la tabla 1.

- 5 **Tabla 2:** Formulaciones de polimerización usadas y los contenidos residuales de monómero logrados con ellas, así como la calidad de distribución y la impresión visual de la coloración negra, extracción de la placa del molde después de 5 minutos (cantidades en gramos)

	Fibra *	Addonyl 8120 % en peso	Kat NL ** % en peso	Homogeneidad de la distribución de negro en la placa compuesta (clave: véase más abajo)	RMG
EFG 1	A	2,0	6,0	1	0,7
EFG 2	A	2,0	6,0	1	0,8
VGB 8	A	2,0	6,0	3	0,9
VGB 9	A	2,0	6,0	3	0,9
VGB 10	A	2,0	6,0	3	0,8
VGB 11	A	2,0	6,0	5	0,9
VGB 12	A	2,0	6,0	5	0,8

* Refuerzo A: tejido de fibra de vidrio de la empresa Interglas, tipo 92125 con un peso básico de 280 g/m², A este respecto, se trata de una fibra con un encolante no reactivo comercial, emparejado con poliamida. En la cavidad del molde de la herramienta de placa se insertaron respectivamente 9 capas del tipo de tejido.

** Porcentaje de catalizador puro: 1,11 % en peso con respecto a la matriz.

Abreviaturas:

VGB: Ejemplo comparativo

EFG: de acuerdo con la invención

EFG 1: de acuerdo con la invención, Nubian Black TH807
EFG 2: de acuerdo con la invención, Nubian Black TN870
VGB 8: Corax N339
VGB 9: Corax N550
VGB 10: Corax N660

(continuación)

VGB 11:	negro Bayferrox® 375
VGB 12:	Carbon Black XPB538
Evaluación de la homogeneidad:	1: distribución perfectamente uniforme
	3: se pueden reconocer claras diferencias en la coloración
	5: diferencias extremas en la coloración
RMG:	contenido de monómero residual, con respecto a la matriz polimérica

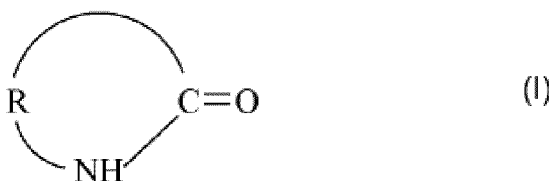
Véanse en las figuras 8 a 14 fotografías de las placas compuestas coloreadas para visualizar la coloración negra, orden correspondientemente al listado de la tabla 2 (en el que EFG1 = Fig. 8, EFG2 = Fig. 9...).

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene

- 5 a) al menos una amida cíclica,
 b) del 1,6 al 5,0, preferentemente del 1,8 al 3,5 % en peso, de al menos un poliisocianato bloqueado, y
 c) del 0,8 al 2,0 % en peso de al menos un catalizador para la polimerización de la amida cíclica y
 d) del 0,1 al 0,8, preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso, del colorante C.I. Solvent Black 7,
 10 refiriéndose las indicaciones en peso de los componentes b) a d) a la suma de los componentes a) a d) y dando como resultado la suma de los componentes a) a d) el 100 %.

2. Composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la amida cíclica
 15 corresponde a la fórmula general (I),



representando R un grupo alquileo C_3-C_{13} , en particular un grupo alquileo C_5-C_{11} .

20 3. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** la amida cíclica corresponde a laurilactama, caprolactama o su mezcla.

4. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el
 25 componente b) contiene al menos HDI como isocianato bloqueado.

5. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, que contiene al menos un
 catalizador c) para la polimerización de la amida cíclica seleccionada del grupo que consta de caprolactamato de
 sodio, caprolactamato de potasio, caprolactamato de bromuro y magnesio, caprolactamato de cloruro y magnesio,
 30 bis-caprolactamato de magnesio, hidruro de sodio, sodio, hidróxido de sodio, metanolato de sodio, etanolato de
 sodio, propanolato de sodio, butanolato de sodio, hidruro de potasio, hidróxido de potasio, metanolato de potasio,
 etanolato de potasio, propanolato de potasio y butanolato de potasio, preferentemente del grupo que consta de
 hidruro de sodio, sodio y caprolactamato de sodio, más preferentemente caprolactamato de sodio.

6. Composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, **caracterizada por que** la
 35 composición consta en más del 95 % en peso, en particular más del 98 % en peso, de los componentes a) a d).

7. Procedimiento para la preparación de una composición polimerizable según al menos una de las reivindicaciones
 anteriores 1 a 6, **caracterizado por que** una amida cíclica del componente a) se pone en contacto con al menos un
 40 poliisocianato bloqueado del componente b) y al menos un catalizador del componente c) y al menos un colorante
 del componente d).

8. Composición activadora que contiene

- 45 a) al menos una amida cíclica,
 b) del 1,6 al 5,0, preferentemente del 1,8 al 3,5 % en peso, de al menos un poliisocianato bloqueado, y
 d) del 0,1 al 0,8, preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso, del colorante C.I. Solvent Black 7,

refiriéndose las indicaciones en peso de los componentes b) y d) a la suma de los componentes a), b) y d) y dando
 como resultado la suma de los componentes a), b) y d) el 100 %.

9. Composición activadora según la reivindicación 8, **caracterizada por que** la composición consta en más del 95 %
 50 en peso, en particular en más del 98 % en peso, de los componentes a), b) y d).

10. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto de fibra, **caracterizado por que**

- 55 i) la composición polimerizable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o sus componentes
 individuales a), b), c) y d) se ponen en contacto con fibras y
 i) la composición resultante se trata a una temperatura de 120 a 300 °C.

11. Procedimiento para la preparación de un material compuesto de fibra de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que**

- 5 i) la composición activadora según la reivindicación 9 o la reivindicación 10 se pone en contacto con el componente individual c), en particular con una mezcla de los componentes a) y c) y a continuación con fibras y
 ii) la composición resultante se trata a una temperatura de 120 a 300 °C.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** la composición polimerizable de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 o sus componentes individuales a), b), c) y
10 d) se ponen en contacto con del 5 al 65 % en volumen, preferentemente del 45 al 65 % en volumen de fibras, con respecto al material compuesto de fibra.

13. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** como fibras se utilizan fibras de vidrio.

Fig. 1

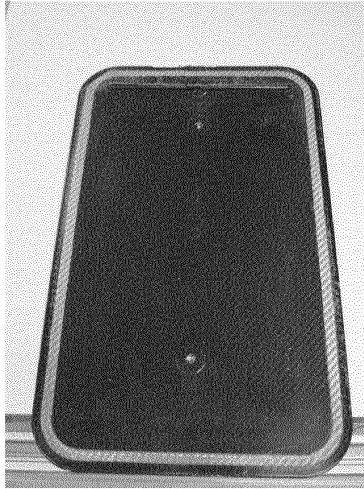


Fig. 2



Fig. 3

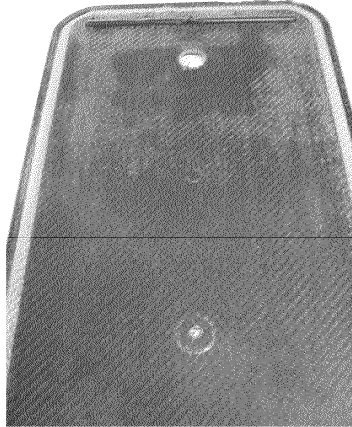


Fig. 4



Fig. 5

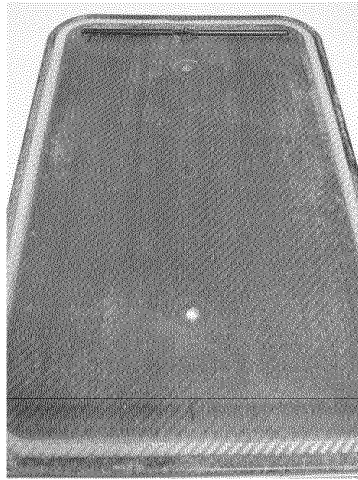


Fig. 6



Fig. 7



Fig. 8

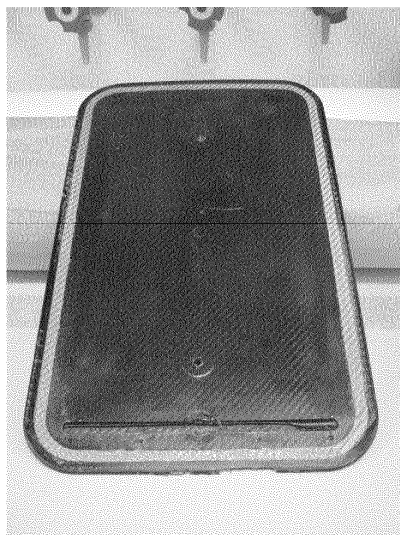


Fig. 9

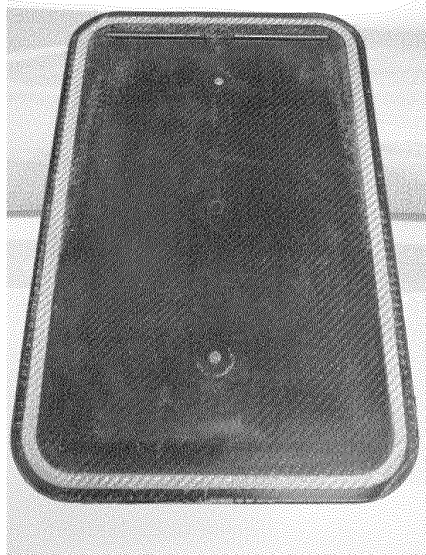


Fig. 10



Fig. 11

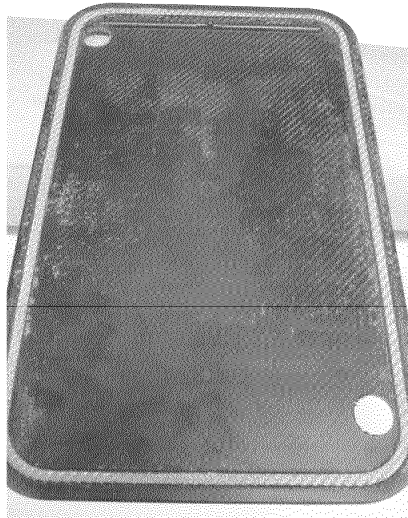


Fig. 12



Fig. 13

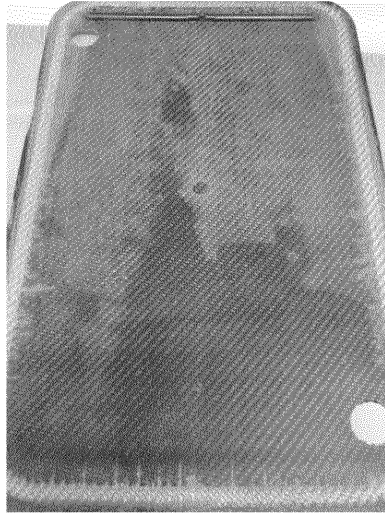


Fig. 14

