



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 632**

51 Int. Cl.:
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
B29C 45/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06715703 .2**
96 Fecha de presentación : **14.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1860155**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Composición de resina.**

30 Prioridad: **16.03.2005 JP 2005-74760**
14.07.2005 JP 2005-205250

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

73 Titular/es: **TEIJIN CHEMICALS, Ltd.**
2-1, Kasumigaseki 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013, JP

72 Inventor/es: **Onizawa, Tomomitsu;**
Nishihiro, Yoshihide y
Hayashida, Atsushi

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 366 632 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

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende un policarbonato aromático (puede ser denominado en adelante como "PC") y polietilentereftalato (puede ser denominado en adelante "PET"). La presente invención también se refiere a un producto moldeado de la composición tal como un material para el exterior de coche y a un procedimiento de fabricación del material para el exterior de coche.

TÉCNICA ANTERIOR

Las piezas empleadas en los automóviles y en el equipamiento OA están siendo rápidamente cada vez más finas y ligeras. Por ejemplo, se están llevando a cabo intentos en la industria del automóvil para fabricar partes de gran tamaño tipificadas por paneles de la carrocería, tal como parachoques, a partir de composiciones de resina con el fin de reducir el peso del automóvil.

Una de las composiciones de resina empleadas en automóviles y equipamiento OA es una composición de resina que comprende PC y PET (puede ser denominada en adelante como "aleación PC/PET"). Dado que la aleación PC/PET presenta por un lado propiedades características tales como elevada resistencia al impacto y rigidez de PC y por otro, propiedades características tales como elevada resistencia química del PET, es una composición de resina útil y se proponen varias mejoras de la composición.

Por ejemplo, el documento de patente 1 desvela un protector para el lateral del coche que se fabrica mediante moldeo por inyección de una composición de resina que comprende PC, PET, un material que mejora el impacto y mica. La composición de resina se obtiene haciendo uso de la resistencia al impacto y de la resistencia térmica que son las ventajas de PC y mejorando la resistencia química que es el punto débil de PC con PET. No obstante, la fluidez de la composición de resina tiene margen de mejora y puede surgir un problema cuando se someten a moldeo partes de gran tamaño.

El documento de patente 2 propone una composición de resina que comprende PC y PET reciclado. Aunque la composición de resina presente ventajas tales como resistencia al impacto, rigidez y resistencia térmica procedente del PC, es posible mejorar la fluidez de la composición de resina con el fin de someter a moldeo partes ligeras, finas y de gran tamaño. Debido a que la composición de resina comprende PET reciclado, no resulta satisfactoria en términos de estabilidad térmica.

Igual que los documentos anteriores, se han llevado a cabo varias propuestas para mejorar las propiedades físicas de una composición de resina que comprende básicamente PC y un poliéster aromático tal como PET. Por ejemplo, el documento de patente 3 desvela una composición de resina que comprende PC, un poliéster aromático, un material elástico de tipo caucho y una superficie de fibras finas tratada con un compuesto de silano con el fin de mejorar la resistencia a la soldadura, la rigidez y la resistencia al impacto. El documento de patente 4 desvela una composición de resina que comprende PC, un poliéster aromático, volastonita, un co-polímero de acrilato de etilen-etilo y una cera co-polimérica de una α -olefina y anhídrido maleico. La propuesta del presente documento pretende mejorar el aspecto superficial, la resistencia química, la resistencia al impacto y la rigidez del producto moldeado. Además, el documento de patente 5 desvela una composición de resina que comprende PC, un poliéster aromático y volastonita que tiene forma específica. La propuesta del presente documento pretende mejorar la resistencia al impacto, el carácter reciclable y el aspecto superficial de la composición de resina. Además, el documento de patente 6 desvela un producto moldeado de gran tamaño que se obtiene mediante moldeo por compresión e inyección de una composición de resina que comprende PC y un poliéster aromático. La propuesta del presente documento pretende mejorar la estabilidad dimensional y la resistencia al impacto de la composición de resina.

No obstante, todas las propuestas anteriores pretenden mejorar las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y rigidez y las propiedades térmicas tales como resistencia térmica, y no se estudia por completo la fluidez de la composición de resina requerida para someter a moldeo un parte fina de gran tamaño.

Como tecnología para mejorar la fluidez de la composición de resina, el documento de patente 7 desvela una composición de resina que comprende un tereftalato de polibutileno de bajo peso molecular, un poliéster de alto peso molecular y un compuesto específico que contiene fósforo. No obstante, esta tecnología no puede aplicarse a la aleación de PC/PET que difiere de la anterior composición de resina en el componente de resina. La composición de resina presente margen de mejora en cuanto a rigidez, resistencia al impacto y resistencia térmica.

Como composición de resina para partes de coches, el documento 8 desvela una composición de resina que comprende PC, ABS y talco y que presenta un coeficiente de expansión térmica lineal específico, resistencia específica al impacto por dardo y temperatura de deflexión específica bajo carga.

Aunque se ha llevado a cabo un amplio número de propuestas para mejorar la resistencia al impacto, rigidez, resistencia térmica y estabilidad térmica de la aleación de PC/PET como se ha descrito anteriormente, todavía no se ha propuesto una composición de resina que presente la fluidez que se requiere para moldear partes de gran tamaño que deben ser finas y ligeras y que presente la resistencia química que se requiere para moldear una parte que ha de tener

un aspecto de revestimiento estable.

5 Mientras tanto, la colocación secuencial de compuertas de válvulas (denominado en adelante “procedimiento SVG”) para la apertura o cierre de manera secuencial de una pluralidad de válvulas de colada de acuerdo con un programa resulta apropiada para la fabricación de productos moldeados de gran tamaño tales como partes de coches (referidas en el documento 1 que no es una patente). Aunque se puede emplear el procedimiento SVG para moldear una pluralidad de productos con diferentes formas a partir de una pluralidad de compuertas, cuando se somete a moldeo un producto a partir de una pluralidad de compuertas, se obtiene un producto moldeado de resina, de tamaño grande, de elevada calidad. En este último caso, una vez que ha pasado la resina fundida procedente de la compuerta anterior, se abre la compuerta para llenar la resina transportándola sobre el flujo de resina fundida. Generalmente, el procedimiento de moldeo SVG se denomina “moldeo en cascada”, en el cual se lleva a cabo la operación anterior paso a paso, por parte de cada compuerta, para suministrar la resina fundida. Dado que este moldeo en cascada puede eliminar una línea de soldadura y aumentar el grado de libertad del número de compuertas, presenta la ventaja de que es posible moldear por inyección productos de gran tamaño haciendo uso de una fuerza de fijación relativamente pequeña. Por tanto, la composición de resina presenta una excelente fluidez apropiada para este procedimiento de moldeo si se desea.

(documento de patente 1) JP-A-4-224920

(documento de patente 2) JP-A-2003-128905

(documento de patente 3) JP-A-8-259789

(documento de patente 4) JP-A-9-012847

20 (documento de patente 5) JP-A-2002-265769

(documento de patente 6) JP-A-2003-171564

(documento de patente 7) JP-A-6-279664

(documento de patente 8) JP-A-2-294358

(documento 1 que no es patente) Plastics Technology, Dic. 2003, p. 38.

25 DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

Con el fin de moldear partes que deben ser finas y ligeras, tales como partes de coche y partes de equipamiento OA, la composición de resina debe tener elevada fluidez. Generalmente, los productos moldeados que precisan un buen aspecto son sometidos a revestimiento. Con el fin de conseguir una apariencia estable del revestimiento, se requiere una elevada resistencia química frente a disolventes orgánicos tales como los más finos que se encuentran en el material de revestimiento. Al mismo tiempo, en muchos casos, se requiere elevada rigidez, resistencia al impacto, resistencia térmica y estabilidad térmica.

30 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina que presente elevada resistencia química al tiempo que conserva una elevada fluidez, resulta excelente en cuanto a resistencia al impacto, resistencia térmica, rigidez y estabilidad térmica, y comprende PC y PET como componentes principales. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un producto moldeado de la composición, tal como un material para el exterior de coche. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de un material para el exterior de coche.

40 En general, para mejorar la fluidez de la composición de resina, es preciso disminuir el peso molecular de la resina constituyente. No obstante, cuando se disminuye el peso molecular de la resina, se deterioran las propiedades mecánicas y las propiedades térmicas tales como resistencia al impacto, rigidez y resistencia térmica. Entre tanto, con el fin de mejorar la resistencia química de la aleación de PC/PET, es preciso aumentar el contenido de PET, cuya resistencia química es mayor que la del PC. No obstante, cuando se aumenta el contenido de PET, se deterioran las propiedades mecánicas y las propiedades térmicas tales como resistencia al impacto y resistencia térmica.

45 Posteriormente, los inventores de la presente invención han estudiado el procedimiento para mejorar la fluidez de la elación PC/PET mientras se eliminaba el deterioro de la resistencia al impacto, rigidez, resistencia térmica y estabilidad térmica. Como resultado de todo ello, han comprobado que cuando se emplea PET nuevo de baja viscosidad como componente de PET de la aleación de PC/PET, se puede mejorar la fluidez sin deteriorar las propiedades físicas tales como resistencia al impacto, resistencia térmica, rigidez y estabilidad térmica. La presente invención se ha conseguido en base a este descubrimiento. De manera sorprendente, los inventores de la presente invención han comprobado que cuando se emplea PET de baja viscosidad, se puede mejorar la resistencia química sin aumentar el contenido de PET. Además, los inventores de la presente invención han descubierto que cuando se somete a moldeo una composición de resina que comprende el PET de baja viscosidad por medio del procedimiento SVG, es posible obtener un material para el exterior de coche que presenta resistencia al impacto, bajo coeficiente de expansión térmica lineal y un excelente aspecto (especialmente aspecto de revestimiento). La presente invención se ha

conseguido en base a este descubrimiento.

Esto es, la presente invención es una composición de resina que comprende de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en peso de una carga inorgánica (componente D), en la que

5 el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático (componente A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B) que tienen un viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, y (iii) una relación en peso {(A+D)/B} del total de los componentes A y D con respecto al componente B de 60/40 a 85/15. La presente invención incluye un producto moldeado de la composición de resina. La presente invención también incluye un material para el exterior de coche que es un producto moldeado de la composición de resina.

Además, la presente invención es un procedimiento de fabricación de un material para el exterior de coche mediante moldeo por inyección de una composición de resina en un molde, en el que

15 (i) el molde tiene una compuerta-A (i-1), una compuerta-B (i-2), se suministra una resina fundida a la compuerta B de manera que, una vez que pasa a través de la misma, confluye con un flujo de resina fundida que proviene de otra compuerta, y se suministra una resina fundida a la compuerta A de manera que no confluye con el flujo de resina fundida, y (i-3) las compuertas del molde se encuentran instaladas cada una en una zona que tiene una distancia lineal de al menos 20 cm sobre la superficie del material exterior en el que no existen otras compuertas;

20 (ii) el material para el exterior de coche está formado principalmente por (ii-1) una superficie de diseño sobre una cualquiera de las superficies delantera o trasera y una parte que no requiere diseño y que se escoge entre el grupo que consiste en un rebaje de la superficie con diseño y una parte de paso que no presenta superficie; y

25 (iii) la composición de resina comprende (iii-1) de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en de una carga inorgánica (componente D), estando el componente de resina formado por (iii-2) un policarbonato aromático (componente A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (iii-3) polietilentereftalato (componente B) que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada y una relación de (Pm/Mn) peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, y (iii-4) la relación en peso {(A+D)/B} del total de los componentes A y D con respecto al componente B es de 60/40 a 85/15.

30 La viscosidad intrínseca de PET empleado en la presente invención es mucho menor que la viscosidad intrínseca de PET empleado en una aleación ordinaria de PC/PET. Es decir, la viscosidad intrínseca de PET empleado en una elación ordinaria de PC/PET es de alrededor de 0,65 a 1,5 dl/g, mientras que la viscosidad intrínseca de PET empleado en la presente invención es de 0,45 a 0,57 dl/g. En general, se emplea PET cuyo grado de polimerización ha sido aumentado mediante polimerización de PET en fase sólida obtenido a través de una reacción de poli-condensación para la fabricación de un producto moldeado. No obstante, preferentemente se usa PET con baja viscosidad intrínseca antes de la polimerización en fase sólida como componente B de la presente invención.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura 1 es una vista frontal ([A]), una vista lateral ([B]) y una vista en corte ([C]) sobre el eje A-A' de un material para el exterior de coche fabricado en el Ejemplo.

Explicación de las leyendas o anotaciones

- | | |
|----|--|
| 1 | Cuerpo del material para exterior de coche (proyección de longitud en la dirección longitudinal: 850 mm, proyección de la longitud en la dirección transversal: 1.000 mm, espesor: 4,5 mm) |
| 2 | Superficie de diseño |
| 3 | Parte de montaje de ventana (superficie sin diseño) |
| 4 | Parte rebajada para la instalación del adaptador de lámpara |
| 5 | Parte rebajada para la instalación de la sujeción |
| 11 | Compuerta superior del marco |
| 12 | Compuerta 11 conectada a la rebaba (el extremo de la rebaba se encuentra conectado a una válvula de colada caliente) |
| 13 | Compuerta inferior del marco |
| 14 | Compuerta 13 conectada a la rebaba (el extremo de la rebaba se encuentra conectado a una válvula de colada caliente) |

- 15 Compuerta de la parte rebajada para instalar la sujeción (compuerta directa situada sobre el eje de simetría bilateral y el extremo de la compuerta se encuentra conectado a una válvula de colada caliente)
- 16 Compuerta en la parte superior del producto moldeado (situada sobre el eje de simetría bilateral)
- 17 Compuerta 16 conectada a la rebaba (el extremo de la rebaba se encuentra conectado a una válvula de colada caliente)

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

<composición de resina>

(componente A: PC)

- 5 PC, como componente A, se obtiene haciendo reaccionar difenol con un precursor de carbonato. La reacción puede ser un procedimiento de policondensación interfacial, intercambio de éster en masa fundida, procedimiento de intercambio de éster en fase sólida de un pre-polímero de carbonato o un procedimiento de polimerización con apertura de anillo de un compuesto cíclico de carbonato.

Los ejemplos de difenol incluyen

- 2,2-bis (4-hidroxifenil)propano (comúnmente denominado "bisfenol A"),
- 10 2,2-bis (4-hidroxi-3-metil)fenil}propano,
- 2,2-bis (4-hidroxifenil)butano,
- 2,2-bis (4-hidroxifenil)-3-metilbutano,
- 2,2-bis (4-hidroxifenil)-3,3-dimetilbutano,
- 2,2-bis (4-hidroxifenil)-4-metilpentano,
- 15 1,1-bis (4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y
- α,α' -bis (4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno. Se pueden usar solos o como combinación de dos o más.

Dado que preferentemente el componente A es PC de tipo bisfenol A fabricado a partir de un bisfenol que es considerablemente bisfenol A. Es decir, de manera deseable, el difenol es PC de tipo bisfenol A fabricado empleando preferentemente de 90 a 100% en moles, más preferentemente de 95 a 100% en moles de bisfenol A.

- 20 Como precursor de carbonato se emplea un haluro de carbonilo, éster de carbonato o haloformiato, como por ejemplo, fosgeno, carbonato de difenilo o dihaloformiato de un difenol.

- 25 El componente A puede ser PC que tiene una elevada resistencia térmica o baja absorción de agua polimerizado mediante el uso de otro difenol además de PC de tipo bisfenol A. El PC puede fabricarse por medio de cualquier procedimiento. En caso de poli-condensación interfacial, generalmente se emplea un agente de finalización. El PC puede ser un PC ramificado que se obtiene mediante polimerización de un fenol tri-funcional o un co-PC que se obtiene mediante co-polimerización de un ácido dicarboxílico alifático, ácido dicarboxílico aromático o alcohol alicíclico o alifático divalente. No obstante, el PC que es un homopolímero de bisfenol A resulta particularmente preferido ya que presenta excelente resistencia al impacto. El documento WO03/080728 recoge detalles sobre el componente A.

- 30 A continuación se muestran ejemplos preferidos de PC que tiene elevada resistencia térmica o baja absorción de agua, sometido a polimerización empleando otro difenol.

- 35 (1) co-PC que comprende preferentemente de 20 a 80% en moles, más preferentemente de 40 a 75% en moles, mucho más preferentemente de 45 a 65% de 4,4'-(m-fenilendiisopropiliden)difenol (abreviado en lo sucesivo como "BPM") y preferentemente de 20 a 80% en moles, más preferentemente de 25 a 60% en moles, mucho más preferentemente de 35 a 55% en moles de 9,9'-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)fluoreno (abreviado en lo sucesivo como "BCF"), basado en 100% en moles del componente de difenol que constituye el PC

- (2) co-PC que comprende preferentemente de 10 a 95% en moles, más preferentemente de 50 a 90% en moles, mucho más preferentemente de 60 a 85% en moles de bisfenol A y preferentemente de 5 a 90% en moles, más preferentemente de 10 a 50% en moles, mucho más preferentemente de 15 a 40% en moles de BCF, basado en 100% en moles del componente de difenol que constituye el PC

- 40 (3) co-PC que comprende preferentemente de 20 a 80% en moles, más preferentemente de 40 a 75% en moles, mucho más preferentemente de 45 a 65% en moles de BPM y preferentemente de 20 a 80% en moles, más preferentemente de 25 a 60% en moles, mucho más preferentemente de 35 a 55% en moles de 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, basado en 100% en moles del componente de difenol que constituye el PC

Estos PC especiales pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más. También se pueden mezclar con un PC de tipo bisfenol A utilizado comúnmente antes de ser utilizados.

Los procedimientos de fabricación y las propiedades características de estos PC especiales se describen con detalle, por ejemplo, por medios de los documentos JP-A-6-172508, JP-A-8-27370, JP-A-2001-55435 y JP-A-2002-117580.

Como componente A puede utilizarse no solo una materia prima virgen sino también PC reciclado de productos usados, es decir, el denominado "PC de material reciclado". Los productos preferidos utilizados incluyen materiales vítreos tipificados mediante barreras sónicas, ventanas de vidrio, materiales de techo que transmiten la luz y techos solares para coche, miembros transparentes tales como parabrisas y lentes para lámparas delanteras de coche, recipientes tales como botellas de agua y medios de registro óptico. No contienen grandes cantidades de aditivo u otras resinas y es posible obtener la calidad deseada de forma estable. Las lentes para lámparas delanteras de coche y los medios de registro óptico resultan particularmente preferidos ya que su consumo es elevado y se obtienen materiales reciclados de forma estable. La materia prima anterior es una materia prima que no se utiliza en el mercado hasta que es producida.

El peso molecular promedio en viscosidad del componente A es de 16.000 a 23.000, preferentemente de 16.000 a 22.000, más preferentemente de 18.000 a 21.000. El PC que presenta un peso molecular promedio en viscosidad dentro del intervalo preferido anterior resulta excelente en cuanto a equilibrio de fluidez, tenacidad y resistencia térmica.

El peso molecular promedio en viscosidad anterior puede conseguirse para el componente A entero o para una mezcla de dos o más componentes que presenten pesos moleculares diferentes. La mezcla de PC con un peso molecular promedio en viscosidad de preferentemente 50.000, más preferentemente de 80.000 o más, mucho más preferentemente de 100.000 o más puede resultar ventajosa a la hora de aumentar la elasticidad de la entropía en el momento de la fusión. Por ejemplo, resulta eficaz para eliminar la formación de chorros y mejorar la capacidad de moldeo por inyección de gas, capacidad de moldeo de espuma (incluyendo capacidad de moldeo de espuma por parte de un fluido super-crítico) o moldeo por inyección a presión. Por tanto, la mezcla de PC que tienen un peso molecular promedio en viscosidad de 50.000 o más es una de las opciones preferidas cuando se desea una mejora de la capacidad de moldeo y cuando se emplean estos procedimientos de moldeo. Aunque los efectos anteriores se vuelven más marcados a medida que aumenta el peso molecular del PC, el límite superior de peso molecular es prácticamente 2.000.000 de modo preferido, más preferentemente 300.000, mucho más preferentemente 200.000. Desde el punto de vista de mezcla del componente anterior de peso molecular elevado, dicho componente se emplea en una cantidad tal que la distribución de peso molecular que presenta dos o más picos pueda ser observada por medio de un procedimiento de medida tal como GPC (Cromatografía de Permeabilidad de Gel).

Preferentemente, el contenido de grupo hidroxilo fenólico de PC (componente A) es de 30 eq/tonelada o menor, más preferentemente de 25 eq/tonelada o menor, mucho más preferentemente de 20 eq/tonelada o menor. Es posible rebajar este valor considerablemente hasta 0 eq/tonelada haciendo reaccionar el agente de finalización terminal de manera completa. El contenido de grupo hidroxilo fenólico se obtiene midiendo la relación molar de la unidad de difenol que tiene el enlace carbonato, la unidad de difenol que tiene el grupo hidroxilo fenólico y la unidad de agente de finalización terminal por medio de ¹H-RMN y calculando la cantidad de grupo hidroxilo fenólico, basado en el peso de polímero.

Desde el punto de vista del peso molecular promedio en viscosidad de la presente invención, en primer lugar se obtiene una viscosidad específica calculada a partir de la siguiente ecuación, a partir de una disolución que contiene 0,7 g de PC disuelto en 100 ml de cloruro de metileno a 20°C, empleando un viscosímetro de Ostwald, y el peso molecular promedio en viscosidad M se obtiene introduciendo la viscosidad específica obtenida en la siguiente ecuación.

$$\text{Viscosidad específica } (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t₀ es el número de segundos durante el cual cae el cloruro de metileno y t es el número de segundos durante el cual cae la disolución de muestra]

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + 0,45 \times [\eta]^2 c \quad ([\eta] \text{ es la viscosidad intrínseca})$$

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-4} M^{0,83}$$

$$c = 0,7$$

(componente B: PET)

El PET (componente B) comprende ácido tereftálico como componente principal de ácido dicarboxílico. PET puede comprender como co-monómero otro componente de ácido dicarboxílico distinto del componente de ácido tereftálico. Es decir, PET comprende preferentemente de 70 a 100% en moles, más preferentemente de 80 a 100% en moles, mucho más preferentemente de 90 a 100% en moles de ácido tereftálico, basado en 100% en moles del total de

los componentes de ácido dicarboxílico. La expresión “componente aa” (“aa” indica el nombre del compuesto) referida a la unidad constitutiva del componente B indica el compuesto “aa” o una unidad constitutiva de polímero procedente de su derivado formador de éster. Por ejemplo, la expresión “componente de ácido dicarboxílico” indica un ácido dicarboxílico o una unidad constitutiva procedente de su derivado formador de éster.

5 Ejemplos de otro componente de ácido dicarboxílico incluyen unidades constitutivas procedentes de ácido isoftálico, ácido 2-clorotereftálico, ácido 2,5-diclorotereftálico, ácido 2-metiltereftálico, ácido 4,4-estilbenodicarboxílico, ácido 4,4-bifenildicarboxílico, ácido ortoftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido bisbenzoico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido antracendicarboxílico, ácido 4,4-difeniléter dicarboxílico, ácido 4,4-difenoxtanodicarboxílico, ácido 5-Na sulfoisoftálico y ácido etilen-bis-p-benzoico. Estos componentes de ácido
10 carboxílico se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Preferentemente, la cantidad del otro componente de ácido dicarboxílico es de 0 a 30% en moles, más preferentemente de 0 a 20% en moles, mucho más preferentemente de 0 a 10% en moles, basado en 100% en moles del total de componentes de ácido dicarboxílico.

15 El componente B puede ser un co-polímero, que comprende además menos que 30% en moles de un componente de ácido dicarboxílico alifático además de los ácidos dicarboxílicos aromáticos anteriores. Ejemplos del componente incluyen unidades constitutivas procedentes de ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

20 El PET puede comprender como co-monómero un componente de diol distinto del componente de etilenglicol. Preferentemente, PET comprende de 70 a 100% en moles, preferentemente de 80 a 100% en moles, mucho más preferentemente de 90 a 100% en moles de componente de etilenglicol, basado en 100 % en moles del total de componentes de diol.

25 Ejemplos de otro componente de diol incluyen unidades constitutivas procedentes de dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, trans-o-2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, ciclohexanodiol, p-xilendiol, bisfenol A, tetrabromobisfenol A y tetrabromobisfenol A-bis(2-hidroxietyl éter). Pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más. Preferentemente, la cantidad del otro componente de diol es de 0 a 30% en moles, más preferentemente de 0 a 20% en moles, mucho más preferentemente de 0 a 10% en moles, basado en 100% en moles del total de componentes de diol.

30 También puede emplearse, como componente de diol, polietilentereftalato que contiene una pequeña cantidad de componente de polietilenglicol. Preferentemente, el peso molecular del componente de polietilenglicol es de 150 a 6.000.

Preferentemente, la cantidad de componente de polietilenglicol es de 5% en peso o menos, más preferentemente de 3% en peso o menos, mucho más preferentemente de 2% en peso o menos, basado en 100% en peso del componente de diol. Preferentemente, el límite inferior de la cantidad es de 0,5% en peso, más preferentemente de 1% en peso.

35 El componente B además contiene alrededor de 0,5% en peso o más de un componente de dietilenglicol, basado en 100% en moles del componente de diol, como producto de reacción secundaria mediante polimerización. Preferentemente, la cantidad de componente de dietilenglicol es de 6% en moles o menor, preferentemente de 5% en moles o menor.

40 Para la relación de componente de ácido tereftálico con respecto a componente de ácido isoftálico del co-polímero de tereftalato/isoftalato (en lo sucesivo puede abreviarse como “co-polímero TA/IA”) que comprende el componente de ácido isoftálico como parte del componente de ácido tereftálico del componente B, la cantidad de componente de ácido tereftálico es de 70 a 99,9% en moles, preferentemente de 75 a 99% en moles, más preferentemente de 80 a 99% en moles, basado en 100% en moles del total de los componentes de ácido dicarboxílico. Preferentemente, la cantidad de componente de ácido isoftálico es de 0,1 a 30% en moles, preferentemente de 1 a 25%
45 en moles, más preferentemente de 1 a 20% en moles.

Además, este co-polímero TA/IA puede contener 10% en moles o menos, preferentemente 5% en moles o menos del componente de ácido dicarboxílico aromático anteriormente mencionado tal como ácido naftalendicarboxílico y 5% en moles o menos, preferentemente 3% en moles o menos del componente de ácido dicarboxílico alifático anterior tal como ácido adípico distinto del componente de ácido tereftálico y del componente de ácido isoftálico. Del modo más preferido, el componente B debería estar formado por el componente de ácido tereftálico y el componente de ácido isoftálico como componentes de ácido dicarboxílico. Aunque el componente de etilenglicol constituye el más preferido como componente de diol único del co-polímero de TA/IA, también se puede someter a co-polimerización otro componente de diol distinto de etilenglicol.

55 Para la relación de componente de etilenglicol con respecto a componente de neopentilglicol del co-polímero de polietilentereftalato/neopentilo (en lo sucesivo se puede abreviar como “co-polímero de EG/NPG”) que comprende el componente de neopentilglicol como parte del componente de etilenglicol del componente B, la cantidad de componente de etilenglicol es de 90 a 99% en moles, preferentemente de 95 a 99% en moles, más preferentemente de 97 a 99% en moles, basado en 100% en moles del total de los componentes. La cantidad de componente de neopentilglicol es de 1 a

10% en moles, preferentemente de 1 a 8% en moles, mucho más preferentemente de 1 a 5% en moles. También se puede someter a co-polimerización un componente de diol distinto de etilenglicol y de neopentilglicol.

5 El componente de ácido dicarboxílico aromático anterior distinto del componente de ácido tereftálico tal como ácido isoftálico o ácido naftalendicarboxílico puede co-polimerizarse en una cantidad de 10% en moles o menor, preferentemente de 5% en moles o menor y el componente de ácido dicarboxílico alifático anterior, tal como ácido adípico, puede co-polimerizarse en una cantidad de 5% en moles o menor, preferentemente de 3% en moles o menor, en este co-polímero de EG/NPG. Del modo más preferido, el componente de ácido tereftálico debería co-polimerizarse como componente de ácido dicarboxílico único. También se puede someter a co-polimerización un componente de ácido dicarboxílico alifático.

10 El componente B puede fabricarse por medio de polimerización de un compuesto que induce un componente de ácido dicarboxílico y un compuesto que induce el componente de diol anterior, bajo calentamiento, en presencia de un catalizador de poli-condensación que contiene titanio, germanio o antimonio y dando salida al agua o alcohol inferior generado como sub-producto al exterior del sistema, de acuerdo con un procedimiento comúnmente utilizado. Preferentemente, el catalizador de poli-condensación es un catalizador de polimerización basado en germanio. 15 Ejemplos de catalizador de polimerización basado en germanio incluyen óxidos, hidróxidos, haluros, alcoholatos y fenolatos de germanio tales como dióxido de germanio, hidróxido de germanio, tetracloruro de germanio y tetrametoxigermano. También se puede utilizar un catalizador no soluble tal como trióxido de antimonio. En particular, cuando se emplea PET obtenido mediante polimerización en presencia de un catalizador de polimerización basado en germanio, la resistencia química y la estabilidad térmica se hacen más elevadas.

20 En la presente invención, se puede emplear un compuesto convencionalmente conocido de manganeso, cinc, calcio o magnesio de los que se usan en las reacciones de intercambio de éster antes de la poli-condensación, y la poli-condensación se puede llevar a cabo desactivando el catalizador anterior con ácido fosfórico o un compuesto de ácido de fósforo después de que concluya la reacción anterior de intercambio de éster. PET puede fabricarse mediante un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo.

25 El componente B presenta una viscosidad intrínseca menor que la del PET utilizado en las aleaciones comunes de PC/PET. Es decir, la viscosidad intrínseca (VI) del componente B es de 0,45 a 0,57 dl/g, preferentemente de 0,47 a 0,55 dl/g, más preferentemente de 0,49 a 0,52 dl/g. Cuando VI es grande, la fluidez disminuye y resulta complicado conseguir el efecto de mejora de la resistencia química. Cuando VI es demasiado reducida, se produce una gran 30 disminución de la tenacidad y la estabilidad térmica de la resina termo-plástica se reduce debido a la influencia de un elevado contenido de grupo terminal del PET. La fabricación de PET que tiene un valor reducido de VI supone el problema de que la formación de pelets resulta complicada porque se produce la rotura de las hebras.

35 La viscosidad intrínseca (VI) del componente B es un valor medido en o-clorofenol a 25°C. Es decir, una vez que se ha disuelto 1,2 g de PET en 15 cm³ de o-clorofenol mediante calentamiento, se procede al enfriamiento para medir la viscosidad de la disolución a 25°C. Preferentemente, la densidad de PET obtenido después de la reacción de poli-condensación es de 1,35 a 1,41 g/cm³, más preferentemente de 1,37 a 1,39 g/cm³. En la presente invención, la densidad de PET se mide a 23°C, por medio de un procedimiento de tubo de gradiente de densidad, empleando una disolución de nitrato de calcio de acuerdo con el procedimiento D de JIS K7112.

40 En general, para la fabricación del producto moldeado se emplea PET cuyo grado de polimerización ha sido aumentado por medio de polimerización de PET en fase sólida obtenido mediante reacción de poli-condensación. No obstante, en la presente invención, se puede usar PET con un bajo grado de polimerización, que ha sido polimerización en fase no sólida, como componente B.

El componente B presenta una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, preferentemente de 1,5 a 2,1, más preferentemente de 1,7 a 2,0.

45 La relación Pm/Mn puede obtenerse por medio de GPC (Cromatografía de Permeabilidad de Gel). Es decir, se disuelve la muestra de PET en una disolución mixta de cloroformo y hexafluoroisopropanol, con una relación en volumen de 1:1, mediante el empleo de un instrumento de medición GPC colocado en un ambiente de aire limpio, a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50%, siendo la columna MIXED-C (longitud de columna de 300 mm, diámetro interno de 7,5 mm) de Polymer Laboratories Co., Ltd., empleando cloroformo como fase móvil, usando EG CAL PS-2 de Polymer Laboratories Co., Ltd. como estándar de referencia, empleando como detector un detector de UV 50 (longitud de onda 254 nm) y cloroformo como disolvente de desarrollo, se diluye la disolución resultante con cloroformo para obtener una disolución que tiene una concentración de 0,3 mg/ml y se inyecta un volumen de 100 µl de la disolución resultante en el interior del instrumento de medida de GPC para llevar a cabo la medición en tales condiciones, con una temperatura de columna de 35°C y un caudal de 1 ml/min, con el fin de calcular el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Pm) y Pm/Mn de la muestra. Los picos estrechos procedentes de monómeros que no han reaccionado y de impurezas que se observan en la zona de bajo peso molecular son descartados de los picos de medición GPC, y únicamente se emplea para el cálculo el pico procedente del polímero.

55 Actualmente, se emplea PET reciclado en las composiciones de resina. Debido a que el PET reciclado presenta un valor mayor de Pm/Mn, se requiere precaución cuando se emplea como componente B de la presente

invención. El componente B presenta un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada, preferentemente de 22 a 30 eq/tonelada, más preferentemente de 23 a 28 eq/tonelada.

5 Preferentemente, el componente B presenta un contenido de unidades de tereftalato de dioxitileno de 1,0 a 5,0% en moles, más preferentemente de 1,0 a 2,5% en moles. El PET obtenido por medio de la reacción de poli-condensación es conformado para dar lugar a pequeños fragmentos por medio de moldeo por extrusión en masa fundida. Preferentemente, los pequeños fragmentos de PET presentan un diámetro medio de 2 a 5 mm, más preferentemente de 2,2 a 4 mm. Preferentemente, los pequeños fragmentos de PET obtenidos por medio de la etapa de poli-condensación en fase líquida se usan de manera directa.

(componente C: polímero de tipo caucho)

10 Como componente C, el polímero de tipo caucho es un polímero que comprende un componente de caucho que tiene una temperatura de transición vítrea de preferentemente 10°C o menor, más preferentemente de -10°C o menor, mucho más preferentemente de -30°C o menor, o un co-polímero que tiene otra cadena de polímero unida al polímero que comprende el componente de caucho. También es un polímero que comprende el componente de caucho en una cantidad de preferentemente 35% en peso o más, más preferentemente de 45% en peso o más, basado en 15 100% en peso del polímero de tipo caucho. De manera apropiada, el límite superior del contenido de componente de caucho es de 90% en peso, con fines prácticos.

20 Preferentemente, el polímero de tipo caucho es un co-polímero que presenta otra cadena de polímero unida a él. En la fabricación de un polímero de tipo caucho que tiene otro injerto cadena de polímero unida al componente de caucho, es ampliamente conocido que el polímero o co-polímero no unido mediante injerto al componente de caucho es producido en cantidad no pequeña. El componente C de la presente invención puede contener este polímero o co-polímero libre.

25 Los ejemplos de polímeros de tipo caucho como componente C incluyen co-polímero de SB (estireno-butadieno), co-polímero ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), co-polímero MBS (metacrilato de metilo-butadieno-estireno), co-polímero MABS (metacrilato de metilo-acrilonitrilo, butadieno-estireno), co-polímero MB (metacrilato de metilo-butadieno), co-polímero ASA (acrilonitrilo-estireno-caucho acrílico), co-polímero AES (acrilonitrilo-caucho de etileno y propileno-estireno), co-polímero MA (metacrilato de metilo-caucho acrílico), co-polímero MAS (metacrilato de metilo-caucho acrílico-estireno), co-polímero de metacrilato de metilo-acrilo-caucho de butadieno, co-polímero de metacrilato de metilo-acrilo-caucho de butadieno-estireno y co-polímero de metacrilato de metilo-(acrilo-caucho IPN de 30 silicona). Preferentemente, estos co-polímeros son co-polímeros de injerto de tipo núcleo-cubierta que presentan un núcleo de co-polímero que comprende un componente de caucho unido a una cadena de polímero que comprende el monómero anterior. Más allá de estos, se prefiere al menos un polímero de tipo caucho que se escoge entre el grupo que consiste en co-polímero de estireno-butadieno, co-polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, co-polímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y co-polímero de metacrilato de metilo-(acrilo-caucho IPN de silicona).

35 Preferentemente, el diámetro de partícula de caucho del polímero de tipo caucho es de 0,05 a 2 μm , más preferentemente de 0,1 a 1 μm , en particular preferentemente de 0,1 a 0,5 μm , en términos de diámetro de partícula promedio en peso. La distribución de diámetros de partícula de caucho puede ser una distribución que presente un único pico o dos o más picos, y las partículas de caucho pueden presentar una morfología de fase única o una estructura de tipo salami que contiene una fase ocluida alrededor de partículas de caucho.

40 En el polímero de tipo caucho que es un polímero con injerto, la relación en peso (relación de injerto (% en peso)) del componente injertado del substrato de caucho es preferentemente de 10 a 100%, más preferentemente de 15 a 70%, mucho más preferentemente de 15 a 40%.

Por ejemplo, el polímero de tipo caucho es un elastómero termo-plástico formado por un segmento rígido y un segmento blando. Ejemplos de elastómero termo-plástico incluyen elastómeros de poliéster, elastómero de poliuretano, elastómeros de estireno y elastómeros de olefina.

45 (componente D: carga inorgánica)

50 La carga inorgánica que actúa como componente D de la presente invención puede ser con forma de copos, fibrosa, esférica o hueca. Desde el punto de vista de mejora de la tenacidad y la resistencia al impacto de la composición de resina y de la estabilidad dimensional se prefiere una carga en forma de copos y/o fibrosa. La superficie de la carga inorgánica (componente D) puede tratarse con un agente de acoplamiento de silano (incluyendo alquilalcoxisilano o siloxano poliorganohidrogenado), éster de ácido graso superior, compuesto ácido (tal como ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido carboxílico o anhídrido carboxílico) o agentes de tratamiento superficial tales como cera. Además, se puede someter a granulado con un agente de tejido crudo tal como una resina, éster de ácido graso superior o cera.

(carga en forma de copos)

55 Los ejemplos de carga en forma de copos incluyen copos de vidrio, copos de metal, copos de grafito, esmectita, arcilla de caolín, mica y talco. Una carga hueca, tal como un globo de vidrio, puede tener el efecto de mejorar

la rigidez como una carga inorgánica lamelar, cuando se somete a amasado en estado fundido con una resina con fines de molienda. La carga en forma de copos incluye lo que exhibe el efecto anterior. Estas cargas inorgánicas incluyen lo que cubre la superficie de otro material. Ejemplos típicos de otro material incluyen metales, aleaciones y óxido de metal. El cubrimiento de un metal o aleación puede proporcionar una elevada conductividad y puede mejorar el diseño. El cubrimiento de un óxido de metal puede proporcionar una función tal como foto-conductividad y puede mejorar el diseño.

La carga en forma de copos presenta un diámetro medio de partícula (D50 (diámetro medio de distribución de tamaño de partícula)) medido por medio de un procedimiento de difracción láser/dispersión de preferentemente 0,1 a 50 μm , más preferentemente de 0,3 a 30 μm , mucho más preferentemente de 0,5 a 10 μm . Preferentemente, el espesor medio de partícula es de 0,01 a 1 μm , más preferentemente de 0,01 a 0,8 μm , mucho más preferentemente de 0,05 a 0,5 μm .

(mica)

La mica presenta un diámetro medio de partícula (D50 (diámetro medio de distribución de tamaño de partícula)) medido por medio de un procedimiento de difracción láser/dispersión de preferentemente 1 a 50 μm , más preferentemente de 2 a 20 μm , mucho más preferentemente de 2 a 10 μm . Cuando el diámetro medio de partícula de la mica es menor que 1 μm , el efecto de mejora de la rigidez se vuelve insatisfactorio e incluso cuando el diámetro medio de partícula es mayor que 50 μm , la mejora de la rigidez se vuelve insatisfactoria y se aprecia de manera inconveniente una disminución de la resistencia mecánica tal como la resistencia al impacto. Actualmente, de manera preferible, el espesor de la mica medido por medio de observación a través de un microscopio electrónico es de 0,01 a 1 μm , más preferentemente de 0,03 a 0,3 μm . Preferentemente, la relación entre dimensiones de la mica es de 5 a 200, más preferentemente de 10 a 100. La mica puede ser un producto molido obtenido a partir de un mineral natural o a partir de un producto de síntesis. La mica puede fabricarse mediante un procedimiento de molienda en seco o un procedimiento de molienda en húmedo. Aunque el procedimiento de molienda en seco es común y no resulta costoso, el procedimiento de molienda en húmedo resulta eficaz a la hora de moler mica de manera fina y refinada. Como consecuencia de ello, se produce una mejora en su efecto de aumentar la rigidez de la composición de resina.

(talco)

El talco es silicato de magnesio hídrico que generalmente viene representado por la fórmula $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y las partículas en forma de copo presentan estructura laminar. El talco comprende de 56 a 65% en peso de SiO_2 , de 28 a 35% en peso de MgO y alrededor de 5% en peso de H_2O . Otros componentes en forma de traza son de 0,03 a 1,2% en peso de Fe_2O_3 , de 0,05 a 1,5% en peso de Al_2O_3 , de 0,05 a 1,2% en peso de CaO, de 0,2% o menos de K_2O y de 0,2% en peso o menos de Na_2O . Como composición preferida, comprende de 62 a 63,5% en peso de SiO_2 , de 31 a 32,5% en peso de MgO, de 0,03 a 0,15% en peso de Fe_2O_3 , de 0,05 a 0,25% en peso de Al_2O_3 y de 0,05 a 0,25% en peso de CaO. Preferentemente, tiene una pérdida por incineración de 2 a 5,5% en peso.

Preferentemente, el diámetro medio de partícula de talco medido por medio de un procedimiento de precipitación es de 0,1 a 50 μm , más preferentemente de 0,1 a 10 μm , mucho más preferentemente de 0,2 a 5 μm , en particular preferentemente de 0,2 a 3,5 μm . Se prefiere talco que tiene una densidad de 0,5 g/cm^3 . El diámetro medio de partícula del talco se denomina "D50" (diámetro medio de una distribución de tamaño de partícula) medido por medio de un procedimiento de transmisión de rayos-X que es uno de los procedimientos de sedimentación en fase líquida. Un ejemplo de instrumento para medir el diámetro medio de partícula es Sedigraph5100 de Micrometrics Co., Ltd.

El procedimiento de fabricación de talco mediante molienda de un mineral no se encuentra particularmente limitado y se puede emplear molienda de flujo axial, molienda anular, molienda con cilindros, molienda de bolas, molienda de chorro y molienda por cizalladura mediante compresión giratoria del recipiente. Se prefiere talco que haya sido clasificado por medio de un dispositivo de clasificación hasta obtener un tamaño de partícula uniforme una vez molido. El dispositivo de clasificación no se encuentran particularmente limitado y se pueden usar clasificadores de fuerza de inercia de tipo impactador (tal como un impactador variable), clasificadores de fuerza de inercia que emplean el efecto Coanda (tal como un chorro acodado) y clasificadores centrífugos (tal como un ciclón multi-etapa, microplex, separador de dispersión, acucut, clasificador turbo, turboplex, separador micrónico y super-separador).

Además, se prefiere talco en estado aglomerado desde el punto de vista de la facilidad de manipulación. Para fabricar talco en estado aglomerado, se emplean un procedimiento en el que se utiliza compresión por desaireación y un procedimiento en el que se utiliza un agente de tejido crudo. El procedimiento que emplea la compresión por desaireación resulta particularmente preferido porque es simple y evita que el componente de resina de agente de tejido crudo no deseado forme parte de la composición de resina de la presente invención.

(carga fibrosa)

Preferentemente, la carga fibrosa tiene un diámetro medio de fibra de 0,1 a 30 μm , más preferentemente de 0,1 a 20 μm , mucho más preferentemente de 0,5 a 15 μm . Preferentemente, la longitud media de fibra de la carga fibrosa es de 1 a 500 μm , más preferentemente de 1 a 400 μm , mucho más preferentemente de 5 a 350 μm .

5 Para el diámetro medio de fibra, las cargas reforzadas son observadas al microscopio electrónico para obtener el diámetro de fibra de cada carga, con el fin de calcular el diámetro de fibra promedio en número a partir de los valores de la medición. La razón para utilizar el microscopio electrónico es que resulta difícil medir el diámetro de fibra de cada carga con el microscopio óptico. Las cargas cuyo diámetro de fibra se pretende medir son extraídas de forma aleatoria a partir de una imagen que se obtiene mediante observación al microscopio electrónico, y los diámetros de fibra se miden en posiciones próximas a la parte central de la carga, con el fin de calcular el diámetro de fibra promedio en número a partir de los valores de la medición. El aumento del microscopio es de alrededor de 1.000 veces, y el número de cargas a medir es de 500 o más (se prefiere un número de 600 o menos para garantizar la eficiencia del trabajo).

10 Para la longitud media de fibra, se observan las cargas al microscopio óptico para obtener la longitud de cada carga con el fin de calcular la longitud de fibra promedio en número a partir de los valores de la medición. Para la observación al microscopio óptico, en primer lugar se prepara una muestra en la que las cargas se encuentran bien dispersas y no se superponen unos con otros. Se lleva a cabo la observación con la lente del objetivo de 20 aumentos y, con ayuda de una cámara CCD de 250.000 píxeles, se toma la imagen observada como imagen de datos. Se calcula la longitud de la fibra a partir de la imagen de datos empleando un aparato para el análisis de imágenes y un programa para obtener la distancia máxima entre dos puntos de la imagen de datos. En estas condiciones, el tamaño de cada píxel es equivalente a una longitud de 1,25 μm y el número de cargas medidas es de 500 o más (se prefiere un número de 600 o menos para garantizar la eficiencia del trabajo).

20 Los ejemplos de carga fibrosa incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de metal, fibras cerámicas, fibras de escoria, fibras de roca, zonolita, volastonita y fibras de óxido metálico (tales como fibras de óxido metálico de titanato de potasio, fibras de óxido metálico de borato de aluminio, fibras de óxido metálico de boro y fibras de óxido metálico de sulfato de magnesio básico).

(volastonita)

25 Preferentemente, el diámetro medio de fibra de volastonita es de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,1 a 5 μm , mucho más preferentemente de 1 a 2 μm . Preferentemente, la relación entre dimensiones (longitud media de fibra/diámetro medio de fibra) de volastonita es de 3 a 30, más preferentemente de 5 a 9. Los procedimientos de medición del diámetro medio de fibra y de la longitud media de fibra son los mismos que anteriormente.

30 Con el fin de reflejar completamente la blancura de la volastonita sobre la composición de resina, es preferible retirar el hierro presente en el mineral crudo y el hierro presente debido a la abrasión generada en el equipo al moler el mineral crudo. Preferentemente, el contenido de hierro de la volastonita reducido por el separador es de 0,5% en peso o menor, en términos de Fe_2O_3 . La volastonita puede ser un producto molido procedente de un mineral natural o de un producto de síntesis.

(fibras de vidrio)

35 Las fibras de vidrio no se encuentran limitadas a una composición de vidrio particular tal como vidrio A, vidrio C o vidrio E. Pueden contener un componente tal como TiO_2 , SO_3 ó P_2O_5 . El vidrio E es el más preferido (vidrio que no contiene álcalis). Las fibras de vidrio se fabrican sometiendo a enfriamiento vidrio fundido al tiempo que se estira por varios procedimientos con el fin de obtener una forma fibrosa pre-determinada. Las condiciones de enfriamiento y estiraje no se encuentran particularmente limitadas. La sección de cada fibra puede ser esférica o de otra forma tal como elíptica, de capullo o tri-foliar. Además, también se puede utilizar una mezcla de fibras de vidrio esféricas y fibras de vidrio que presentan otra forma.

40 El diámetro medio de fibra de las fibras de vidrio no se encuentran particularmente limitado pero preferentemente es de 1 a 25 μm , más preferentemente de 3 a 17 μm , mucho más preferentemente de 10 a 15 μm . Cuando se usan fibras de vidrio que tienen un diámetro medio de fibra dentro del intervalo anterior, se puede obtener una elevada resistencia térmica sin que la apariencia del producto moldeado se vea negativamente afectada. Preferentemente, la longitud de fibra del refuerzo de vidrio es de 50 a 500 μm , más preferentemente de 100 a 400 μm , mucho más preferentemente de 230 a 270 μm , como longitud media de fibra del producto moldeado o en forma de pellets de la composición de resina de la presente invención.

50 La longitud media de fibra es un valor calculado por medio de un analizador de imágenes, a partir de la observación al microscopio óptico de un resto de fibras de vidrio obtenidas después de que el producto moldeado haya sido disuelto en un disolvente o de que la resina haya sido descompuesta con un compuesto básico. Para el cálculo de este valor, no se tienen en cuenta las fibras que presentan una longitud menor que el diámetro de fibra. Además, se pueden añadir por separado fibras molidas que tengan un L/D de 10 o más, aparte de las fibras de vidrio anteriores, con el fin de reducir la anisotropía procedente de las fibras de vidrio.

55 Se pueden revestir las fibras de vidrio con un agente de revestimiento de superficie. (i) Preferentemente, el agente de revestimiento de superficie contiene un compuesto que contiene un grupo epoxi. El compuesto que contiene el grupo epoxi es muy reactivo con varias resinas, presente el efecto de mejorar la adhesión y puede exhibir excelentes propiedades características sin provocar la reacción de descomposición del polímero altamente reactivo de base de condensación. La mejora de la adhesión tiene como resultado la aplicación de una gran fuerza de cizalladura sobre el

polímero existente entre las fibras de vidrio durante la operación de moldeo. De este modo, se mejora la cristalinidad del polímero cristalino además del efecto de refuerzo de las fibras, lo que se traduce en que se puede conseguir una elevada resistencia térmica y un cambio de tiempo reducido en cuanto a tamaño.

5 Aunque se pueden utilizar varios compuestos que contienen grupos epoxi, se prefiere un compuesto que contiene grupo epoxi que presente una estructura polimérica, con un peso molecular de 500 o más y que contenga una pluralidad de grupos epoxi en la molécula. Desde el punto de vista de resistencia térmica, se prefiere una estructura formada básicamente por un anillo aromático.

10 Ejemplos preferidos del compuesto que contiene grupo epoxi anterior incluyen resinas epoxi de tipo novolaca de fenol y resinas epoxi lineales de tipo novolaca de cresol. La resina epoxi de novolaca de fenol es particularmente preferida. Es decir, se prefieren compuestos que contienen grupos epoxi básicamente formados por resina epoxi de novolaca de fenol y/o resina epoxi lineal de novolaca de cresol. Es decir, se prefiere un compuesto que contiene grupo epoxi que comprende 70% en peso o más, preferentemente 80% en peso o más, más preferentemente 90% en peso o más de la resina epoxi de novolaca de fenol y/o resina epoxi lineal de novolaca de cresol.

15 (ii) Preferentemente, la cantidad de agente de revestimiento de superficie es de 0,1 a 2% en peso, más preferentemente de 0,5 a 1,5% en peso, mucho más preferentemente de 0,6 a 1,2% en peso, basado en 100% de las fibras de vidrio. Cuando la cantidad de agente de revestimiento de superficies es inferior a 0,1% en peso, el cubrimiento de la superficie y la convergencia de fibras se vuelven insuficientes. La no conveniencia de la convergencia insatisfactoria se describe a continuación. Cuando la cantidad es superior a 2% en peso, la adhesión se vuelve saturada y el agente de tejido crudo puede deteriorar las propiedades características de la resina termo-plástica.

20 Preferentemente, (iii) las fibras de vidrio producen 10 g o menos de borra de algodón cuando se colocan 200 g de hebras de fibra de vidrio, cortadas y de longitud de 3 mm en un vaso de precipitado de 1 litro y se agitan a 2.000 rpm a 23°C durante 5 minutos con un agitador. Las borra de algodón tienen un tamaño de malla de 30 y se obtienen abriendo mediante agitación las hebras cortas y sometidas a convergencia. Preferentemente, el agitador es un dispositivo que indica las revoluciones y permite controlar la retro-alimentación de revoluciones hasta alcanzar el valor fijado (es decir, las revoluciones siempre se mantienen constantes). Para las cuchillas del agitador, se emplea un agitador de tipo marino de tres cuchillas que tiene un diámetro de 50 mm. Preferentemente, la cantidad de borra de algodón es de 5 g o menos, más preferentemente de 3 g o menos.

30 En general, la composición de resina que comprende fibras de vidrio de la presente invención puede fabricarse suministrando las fibras de vidrio al interior de un dispositivo de amasado en estado fundido. En este momento, se aplica una gran fuerza externa a las fibras de vidrio como materia prima (1) cuando son pre-mezcladas con una resina de materia prima, (2) transportadas de forma neumática o (3) proporcionadas al interior del dispositivo de amasado en estado fundido de forma independiente empleando un distribuidor (de tipo de tornillo o de vibración) y un dispositivo de alimentación lateral.

35 En el caso de que las fibras de vidrio produzcan una gran cantidad de borra de algodón durante el ensayo anterior, cuando son suministradas al interior del dispositivo de amasado en estado fundido, el suministro no se produce de forma estable debido a las borra de algodón. Además, dado que la densidad aparente de las borra de algodón es baja, no resulta posible suministrarlas al interior del dispositivo de amasado en estado fundido ya que se produce un retro-flujo. Estos problemas provocan una estancia irregular de la resina en el interior del dispositivo de amasado en estado fundido, causando su deterioro térmico.

40 Además, incluso cuando las fibras de vidrio son suministradas al interior del dispositivo de amasado en estado fundido por medio de transporte neumático, se producen borra de algodón durante el transporte y con ello el bloqueo del tubo de transporte, haciendo que el transporte neumático resulte imposible. Cuando la cantidad de borra de algodón es grande, con frecuencia las fibras de vidrio experimentan flexión cuando se lleva a cabo el amasado en estado fundido de la resina termo-plástica con las propias fibras de vidrio, por lo que no es posible obtener las propiedades características deseadas tales como rigidez y resistencia térmica.

45 Para conseguir la cantidad anterior de borra de algodón, preferentemente se emplea un agente de revestimiento de superficie que comprende poliuretano, poliacrilato o poliamida además del compuesto que contiene grupos epoxi. Entre ellos, poliuretano es el más preferido. Por tanto, un agente de revestimiento de superficie preferido comprende una resina epoxi de novolaca de fenol y/o una resina epoxi lineal de novolaca de cresol como componente principal del poliuretano. Preferentemente, la resina epoxi de novolaca de fenol y/o la resina epoxi lineal de novolaca de cresol está presente en una cantidad de 50 a 95% en peso, más preferentemente de 60 a 90% en peso, basado en el 100% en peso del agente de revestimiento de superficie. En particular, preferentemente la resina epoxi de novolaca de fenol está presente en una cantidad de 50% en peso o más, más preferentemente de 60% en peso o más, basado en 100% del componente de aglutinante.

55 Con el fin de revestir las fibras de vidrio con el agente de revestimiento de superficie, una vez que éstas han sido tratadas con un agente de acoplamiento de aminosilano o con un agente de acoplamiento de epoxisilano, se tratan preferentemente con la resina epoxi de novolaca de fenol y/o la resina epoxi lineal de novolaca de cresol y poliuretano. El agente de tejido crudo para las fibras de vidrio contiene un componente para proporcionar poder lubricante o un

5 aglutinante además del componente para empaquetar considerablemente el refuerzo de fibra (agente de revestimiento de superficie). Estos componentes pueden estar integrados en el agente de tejido crudo como es obvio. Una vez que se aplica una disolución en forma de emulsión que contiene estos componentes y se seca, el componente que básicamente integra el agente de revestimiento de superficie permanece sobre el refuerzo de fibras. Durante las etapas de secado y calentamiento, se favorece el aumento de peso molecular del agente de revestimiento de superficie con el fin de formar un agente satisfactorio de revestimiento de superficie.

Básicamente, las fibras de vidrio son revestidas con la resina epoxi de novolaca de fenol y/o resina epoxi lineal de novolaca de cresol y poliuretano, en una disolución que comprende una mezcla de ambas emulsiones. No obstante, es posible revestir las fibras de vidrio con estas emulsiones por separado.

10 En general, la cantidad de borra de algodón aumenta cuando únicamente se emplea la resina epoxi de novolaca de fenol. No obstante, en la presente invención, mediante el ajuste de la cantidad de resina epoxi y la combinación con otro agente de tejido crudo, el agente de revestimiento de superficie presenta una resistencia térmica excelente y contiene un gran número de grupos epoxi al tiempo que se obtienen fibras de vidrio que producen una pequeña cantidad de borra de algodón, reduciendo de este modo la cantidad de borra de algodón, lo que se traduce en que se pueden obtener excelentes efectos tales como resistencia térmica y estabilidad dimensional.

15 En la presente invención, desde el punto de vista de resistencia al impacto, aspecto, estabilidad dimensional y coste, se prefiere al menos una carga inorgánica que se escoge entre el grupo que consiste en mica, talco, volastonita y fibras de vidrio. La volastonita y las fibras de vidrio son particularmente preferidas.

(componente E: inhibidor de flexión)

20 La composición de resina de la presente invención puede contener un inhibidor de flexión con el fin de eliminar la flexión o el agrietamiento de la carga inorgánica (componente D) o para mejorar aún más la estabilidad térmica de la composición de resina. El inhibidor de flexión incluye (i) un lubricante que contiene un grupo funcional que presenta reactividad con un mineral de silicato y (ii) un lubricante revestido con un mineral de silicato. El inhibidor de flexión es un lubricante que contiene un grupo ácido o un alquilalcoxisilano o alquilhidrogenosilano que tiene un grupo alquilo con 60 o menos átomos de carbono.

25 Preferentemente, el lubricante que contiene grupo ácido es una cera olefínica que contiene un grupo carboxilo en una cantidad de preferentemente 0,05 a 10 meq/g, más preferentemente de 0,1 a 6 meq/g, mucho más preferentemente de 0,5 a 4 meq/g, basado en 1 g de lubricante que contiene grupo carboxilo. Además, preferentemente el peso molecular de la cera olefínica es de 1.000 a 10.000. Se prefiere un co-polímero de α -olefina y anhídrido maleico que presenta la concentración anterior y el peso molecular anterior. Se puede fabricar el co-polímero mediante polimerización en masa fundida o polimerización en masa, en presencia de un catalizador radical de acuerdo con un procedimiento comúnmente empleado. Preferentemente, el número de átomos de carbono de la α -olefina es de 10 a 60, más preferentemente de 16 a 60, mucho más preferentemente de 25 a 55, como valor medio.

30 (relación de componentes)

35 A continuación se describe la relación de componentes de la presente invención.

La composición de resina de la presente invención comprende de 50 a 100% en peso, preferentemente de 70 a 95% en peso, más preferentemente de 55 a 65% en peso de un componente de resina y de 50 a 0%, preferentemente de 30 a 5% en peso, más preferentemente de 45 a 35% en peso de una carga inorgánica (componente D).

40 En la composición de resina de la presente invención, la relación en peso del total de PC (componente A) y de la carga inorgánica (componente D) con respecto a PET (componente B), es decir, $(A + D) / B$ es de 60/40 a 85/15, preferentemente de 65/35 a 85/15, más preferentemente de 65/35 a 80/20.

45 Preferentemente, la relación en peso (A / B) del componente A con respecto al componente B es de 40/60 a 90/10, más preferentemente de 65/35 a 75/25. Cuando la cantidad de componente A es pequeña, la resistencia al impacto y la resistencia térmica se pueden volver insatisfactorias y cuando la cantidad es grande, apenas se obtiene resistencia química.

Preferentemente, la cantidad de polímero similar al caucho (componente C) es de 1 a 50 partes en peso, más preferentemente de 1 a 10 partes en peso, mucho más preferentemente de 2 a 7 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de los componentes A y B. Cuando la cantidad es pequeña, el desarrollo de la resistencia al impacto puede resultar insatisfactorio y cuando la cantidad es demasiado grande, la resistencia térmica o la rigidez disminuyen.

50 Preferentemente, la cantidad de inhibidor de flexión (componente E) es de 0,01 a 10 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, mucho más preferentemente de 0,3 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de los componentes A y B. Preferentemente, la cantidad apropiada de componente E que varía de acuerdo con el contenido del componente D es de 0,05 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, mucho más preferentemente de 0,1 a 1 partes en peso, basado en 10 partes en peso del componente D.

Preferentemente, la velocidad de volumen en masa fundida (valor MVR: unidad: $\text{cm}^3/10 \text{ min}$) bajo una carga de 2,16 kg a 280°C de acuerdo con las normas ISO1133 de la composición de resina de la presente invención es de 10 a 150, más preferentemente de 13 a 150, mucho más preferentemente de 18 a 100, en particular preferentemente de 20 a 80. Cuando el valor de MVR es pequeño, no es posible obtener propiedades de flujo satisfactorias y cuando el valor de MVR es demasiado grande, la resistencia al impacto resulta pobre.

Preferentemente, la composición de resina presenta un modulo de flexión (unidad: MPa) de acuerdo con ASTM D-790 de 2.000 a 25.000, más preferentemente de 8.000 a 25.000.

Preferentemente, la composición de resina presenta una velocidad de incidencia de fisuras en el ensayo de resistencia química de 0 a 20%, más preferentemente de 0 a 10%. La resistencia química se evalúa en base al número de muestras que no experimentan la formación de fisuras cuando se aplica un alabeo de 0,5% sobre 10 muestras preparadas de acuerdo con ASTM D-638, con un montaje de trabajo para flexión de 3 puntos, y sumergiendo las muestras posteriormente en gasolina (de Esso Corporation, gasolina normal) a 23°C durante 10 minutos.

La composición de resina presenta un coeficiente de expansión lineal a $-30^\circ - 80^\circ \text{C}$, medido en la dirección de flujo, en el centro de la muestra preparada de acuerdo con ISO 527-1, de $1,0 \times 10^{-5}$ a $12,0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. Preferentemente, el límite inferior del coeficiente de expansión lineal es de $1,2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. Preferentemente, el límite superior del coeficiente de expansión lineal es de $5,5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, más preferentemente de $3,5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. Cuando el coeficiente de expansión lineal supera el intervalo anterior, el cambio dimensional del producto moldeado por medio de variaciones de temperatura en el entorno de utilización se hace grande, y la composición de resina no resulta apropiada para el material para el exterior de coche. Cuando el coeficiente de expansión es pequeño, no hay problema alguno pero resulta difícil conseguir otras propiedades características, especialmente el aspecto del producto moldeado.

La composición de resina presenta una temperatura de desviación bajo carga de 0,45 MPa, medida de acuerdo con ASTM D-648, de 110°C a 145°C , preferentemente de 120 a 145°C , en particular preferentemente de 130 a 145°C . Cuando la temperatura de desviación bajo carga es reducida, tiene lugar la deformación al tiempo que se produce el calentamiento del revestimiento. Cuando se aplica carga a la composición de resina en el entorno de utilización, por ejemplo, bajo el sol a alta temperatura, la composición de resina tiende a abarquillarse en gran medida, reduciendo de este modo la calidad del vehículo.

A continuación, se proporcionan ejemplos preferidos de la composición de resina de la presente invención.

(1) Una composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 70 a 95% en peso de un componente de resina y de 30 a 5% en peso de volastonita (componente D) que tiene un diámetro de fibra de 1 a 2 μm y una relación entre dimensiones de 5 a 9, en la que el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático de tipo bisfenol A (componente A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B) que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,49 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 23 a 28 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,9 a 2,1, y se polimeriza empleando un catalizador de polimerización basado en germanio, (iii) la relación en peso $\{(A + D) / B\}$ del total de los componentes A y D con respecto al componente B es de 70/30 a 80/20 y (iv) la relación en peso (A / B) del componente A con respecto al componente B es de 65/35 a 75/25.

(2) Una composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 55 a 65% en peso de un componente de resina y de 45 a 35% en peso de fibras de vidrio (componente D) que tiene un diámetro medio de fibra de 10 a 15 μm , siendo la longitud media de fibra de 230 a 270 μm , en la que

el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático de tipo bisfenol A (componente A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B) que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,49 a 0,52 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 23 a 28 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,9 a 2,1, y se polimeriza empleando un catalizador de polimerización basado en germanio, (iii) la relación en peso $\{(A + D) / B\}$ del total de los componentes A y D con respecto al componente B es de 65/35 a 75/25 y (iv) la relación en peso (A / B) del componente A con respecto al componente B es de 45/55 a 55/45.

(3) Una composición de resina que comprende de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en peso de al menos una carga inorgánica (componente D) que se escoge entre el grupo que consiste en mica, talco y volastonita, en la que

el componente de resina está formado por (i) un policarbonato (componente A1) que se escoge entre el grupo que consiste en policarbonato de tipo bisfenol A que tienen un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B1) que se escoge entre tereftalatos de polietileno que tienen una viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupos carboxilo terminales de 20 a 35 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, (iii) la relación en peso $\{(A1 + D) / B1\}$ del total de los componentes A1 y D con respecto al componente B1 es de 60/40 a 85/15 y (iv) la composición de resina fluida tiene una velocidad de volumen en

masa fundida (valor MVR) a 280°C, bajo carga de 2,16 kg de acuerdo con las normas ISO1133, de 23 a 150 cm³/10 min, un modulo de flexión de acuerdo con las normas ASTM D-790 de 2.000 a 25.000 MPa y una velocidad de incidencia de fisuras en evaluación de la resistencia química de 0 a 20%.

(4) Una composición de resina que comprende de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en peso de fibras de vidrio (componente D), en la que

el componente de resina está formado por (i) un policarbonato (componente A1) que se escoge entre el grupo que consiste en policarbonato de tipo bisfenol A que tienen un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B1) que se escoge entre tereftalatos de polietileno que tienen un viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, (iii) la relación en peso {(A1 + D / B1} del total de los componentes A1 y D con respecto al componente B1 es de 60/40 a 85/15 y (iv) la composición de resina fluida tiene una velocidad de volumen en masa fundida (valor MVR) a 280°C, bajo carga de 2,16 kg de acuerdo con las normas ISO1133, de 10 a 150 cm³/10 min, un modulo de flexión de acuerdo con las normas ASTM D-790 de 8.000 a 25.000 MPa y una velocidad de incidencia de fisuras en evaluación de la resistencia química de 0 a 10%.

(otros componentes)

La composición de resina de la presente invención puede contener además un poliéster aromático distinto del componente B, un retardante de llama, un coadyuvante de retardante de llama (tal como antimonito de sodio o trióxido de antimonio), un compuesto formador de carbón (tal como un resina fenólica de novolaca o un condensado de alquitrán y formaldehído), un agente de nucleación (tal como estearato de sodio o etileno-acrilato de sodio), un inhibidor de goteo (tal como una poliolefina fluorada que tiene capacidad de formación de fibrillas), un estabilizador térmico, un anti-oxidante (tal como un anti-oxidante fenólico impedido o un anti-oxidante de fósforo), un absorbedor de luz ultravioleta, un estabilizador óptico, un agente de despegue, un agente anti-estático, un agente espumante, un modificador de flujo, un agente anti-bacteriano, un agente anti-incrustación basado en catalizador óptico (tal como óxido de titanio en forma de partículas u óxido de cinc en forma de partículas), un lubricante, un colorante, un abrillantador fluorescente, un pigmento acumulador de luz, un colorante fluorescente, un absorbedor de luz infrarroja y un agente foto-crómico, siempre que se satisfagan los requisitos anteriores.

(i) poliéster aromático

Se puede añadir un poliéster aromático distinto de polietilentereftalato a la composición de resina de la presente invención. Ejemplos de poliéster aromático incluyen tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polihexileno, naftalato de polietileno (PEN), naftalato de polibutileno (PBN) y 4,4-dicarboxilato de polietileno-1,2-bis(fenoxi)etano, y co-poliésteres tales como resina de isoftalato/polietilentereftalato y tereftalato/isoftalato de polibutileno. Preferentemente, la cantidad de poliéster aromático es de 1 a 100 partes en peso, más preferentemente de 10 a 90 partes en peso, mucho más preferentemente de 30 a 60 partes en peso, basado en 100 partes en peso de PET como componente B.

(ii) estabilizador térmico

Preferentemente, se añade un estabilizador térmico a la composición de resina de la presente invención. Preferentemente, el estabilizador térmico es un estabilizador basado en fósforo. Ejemplos de estabilizador basado en fósforo incluyen ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido fosfonoso, ácido fosfónico y sus ésteres y fosfinas terciarias. Los estabilizadores de fósforo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Ejemplos del compuesto de fosfito incluyen fosfitos de triarilo tales como fosfito de tridecilo, fosfitos de dialquilmonoarilo tales como fosfito de dodecilmonofenilo, fosfitos de monoalquildiarilo tales como fosfito de monobutildifenilo, fosfitos de triarilo tales como fosfito de trifenilo y fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo), fosfitos de pentaeritritol tales como difosfito de diestearil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-diterc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicummilfenil)pentaeritritol y difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol y fosfitos cíclicos tales como fosfito de 2,2-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil)octilo y fosfito de 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenil)(2,4-di-terc-butilfenilo).

Los ejemplos de compuesto de fosfato incluyen fosfato de tributilo, fosfato de trimetilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difenil monoortoxenilo, fosfato de tributoxietilo y fosfato de diisopropilo. Entre ellos, se prefieren fosfato de trifenilo y fosfato de trimetilo.

Los ejemplos preferidos de compuesto de fosfonito incluyen difosfonito de tetraquis(di-terc-butilfenil)-bifenileno y fosfonito de bis(di-terc-butilfenil)-fenil-fenilo, entre los cuales se prefiere difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butifenil)-bifenileno y fosfonito de bis(2,4-di-terc-butifenil)-fenil-fenilo. Es posible y preferido utilizar el compuesto de fosfonito en combinación con un compuesto de fosfito que tiene un grupo arilo sustituido por dos o más grupos alquilo.

Ejemplos de compuesto de fosfonato incluyen becenfosfonato de dimetilo, becenfosfonato de dietilo y bencefosfonato de dipropilo. Ejemplos de fosfina terciaria incluyen trifenilfosfina.

Preferentemente, la cantidad de estabilizador basado en fósforo es de 0,0001 a 1% en peso, más preferentemente de 0,0005 a 0,5% en peso, mucho más preferentemente de 0,002 a 0,3% en peso, basado en 100% en peso de la composición de resina de la presente invención.

(iii) antioxidante

5 Se puede añadir un anti-oxidante a la composición de resina de la presente invención. El anti-oxidante puede mejorar la estabilidad térmica y la resistencia al envejecimiento térmico durante el moldeo de la composición de resina. Preferentemente, el anti-oxidante es un anti-oxidante fenólico impedido. Ejemplos de anti-oxidante fenólico impedido incluyen propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), acrilato de 2-terc-butil-6-(3'-terc-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilo, 4,4'-butilidenedis(3-metil-6-terc-butilfenol), propionato de trietilenglicol-N-bis-3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo), 3,9-bis[2-[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5,5]undecano, N,N'-hexametilenbis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno y tetraquis[metilen-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)propionato]metano. Estos se adquieren fácilmente. Entre ellos, se prefiere propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo). Se pueden usar los anti-oxidantes fenólicos impedidos solos o en combinación de dos o más. Preferentemente, la cantidad de anti-oxidante es de 0,0001 a 0,05% en peso, basado en 100% en peso de la composición de resina.

(iv) absorbedor de luz ultravioleta

El absorbedor de luz ultravioleta se escoge entre un compuesto de bezofenona conocido convencionalmente, un compuesto de benzotriazol, compuesto de hidroxifeniltriazina, compuesto de iminoéster cíclico y compuesto de cianoacrilato. Ejemplos específicos de absorbedores de luz ultravioleta incluyen 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-[5-cloro(2H)-benzotriazol-2-il]-4-metil-6-terc-butil fenol, 2,2'-metilenbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]fenol, 2,2'-p-fenilenbis(3,1-benzoxazin-4-ona) y 1,3-bis[(2-ciano-3,3-difenilacrilil)oxi]-2,2-bis[[2-ciano-3,3-difenilacrilil]oxi]metil]propano. También se pueden utilizar estabilizadores ópticos de amina impedida tales como sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) y sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo). La cantidad de absorbedor de luz ultravioleta o de estabilizador óptico es de 0,01 a 1% en peso, basado en 100% en peso de la composición de resina.

(v) agente de despegue

El agente de despegue se escoge entre una cera olefínica, aceite de silicona, aceite de flúor, organopolisiloxano, éster de alcohol monohídrico o polihídrico y un ácido graso superior, cera parafínica y cera de abeja. Entre ellos, se prefiere un éster de alcohol monohídrico o polihídrico y un ácido graso superior. El ácido graso superior contiene 60% en peso o más de ácido graso que tiene preferentemente 17 o más átomos de carbono, más preferentemente de 17 a 32 átomos de carbono, mucho más preferentemente de 26 a 32 átomos de carbono. Preferentemente, el ácido graso superior es un ácido graso superior que comprende ácido montánico como componente principal. El ácido graso superior se fabrica por oxidación de cera montana. Los ejemplos de alcohol monohídrico incluyen dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, eicosanol, tetracosanol, alcohol cerílico y triacontanol.

Los ejemplos de alcohol polihídrico incluyen glicerina, diglicerina, poliglicerina (tal como decaglicerina), pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, detilenglicol y propilenglicol. Preferentemente, el componente de alcohol en el éster de alcohol monohídrico o polihídrico y en el ácido graso superior es un alcohol polihídrico. Entre los alcoholes polihídricos anteriores, se prefiere glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol y trimetilolpropano, siendo la glicerina particularmente preferida.

Preferentemente, la cantidad de agente de despegue es de 0,001 a 2% en peso, más preferentemente de 0,005 a 1% en peso, mucho más preferentemente de 0,01 a 1% en peso, en particular preferentemente de 0,01 a 0,5% en peso, basado en 100% de la composición de resina.

(vi) agente anti-estático

45 Los ejemplos de agentes anti-estáticos incluyen amida de éster de poliéter, monoestearato de glicerina, sales de metales alcalinos (térreos) de un condensado superior de ácido naftalensulfónico-formaldehído, sales de metales alcalinos (térreos) de ácido dodecilbencenosulfónico, sales de amonio de ácido dodecilbencenosulfónico, sales de fosfonio de ácido dodecilbencenosulfónico, monoglicérido de anhídrido maleico y diglicérido de anhídrido maleico. Preferentemente, la cantidad de agente anti-estático es de 0,01 a 10% en peso, basado en 100% de la composición de resina.

(vii) modificador de flujo

Los ejemplos de modificadores de flujo incluyen plastificantes (tipificados como fosfatos, oligómeros de fosfato, oligómeros de fosfageno, ésteres de ácido graso, poliésteres alifáticos y policarbonatos alifáticos, otras resinas termo-plásticas y oligómeros de resina termo-plástica que tienen una rigidez y fluidez elevadas (tipificada por polímeros que tienen un peso molecular promedio en peso menor que 40.000, preparado por medio de polimerización de al menos uno que se escoge entre estireno, acrilonitrilo y metacrilato de polimetilo, y oligómeros de policarbonato de elevada rigidez),

polímeros de cristal líquidos (tipificados por poliésteres de cristal líquidos), moléculas rígidas (tipificadas por medio de compuestos de poli p-fenileno) y lubricantes (tipificados por aceite mineral, aceite sintético, ésteres de ácido graso superior, amidas de ácido graso superior, poliorganosiloxano, cera olefínica, polialquilenglicol y aceite de flúor).

5 Preferentemente, el modificador de flujo puede añadirse en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, más preferentemente de 1 a 8% en peso, basado en 100% de la composición de resina.

(viii) retardante de llama

10 Los ejemplos de retardantes de llama incluyen retardantes de llama de fósforo rojo tipificados por fósforo rojo y fósforo rojo estabilizado, preparados mediante micro-encapsulado de la superficie de fósforo rojo, por medio de una resina termo-estable convencionalmente conocida y/o un material inorgánico; retardantes de llama de halógeno tipificados por tetrabromobisfenol A, oligómero de tetrabromobisfenol A, resina epoxi de bisfenol bromada, resina fenoxi de bisfenol bromada, policarbonato de bisfenol bromado, poliestireno bromado, poliestireno reticulado bromado, éter de polifenileno bromado, éter de polibromofenileno, condensado de bisfenol y óxido de decabromodifenilo y fosfatos que contienen halógeno; retardantes de llama de fosfato orgánico tipificados por compuestos de monofosfato tales como fosfato de trifenilo, fosfatos de condensación tales como bis(dixilenilfosfato) de resorcinol y bis(difenilfosfato) de bisfenol A y otros difosfatos de difenilo y pentaeritritol; retardantes de llama inorgánico tipificados mediante fosfatos inorgánicos tales como polifosfato de amonio, fosfato de aluminio y fosfato de circonio, hidratos de compuestos de metal inorgánico tales como hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio, borato de cinc, metaborato de cinc, óxido de magnesio, óxido de molibdeno, óxido de circonio, óxido de estaño y óxido de antimonio; retardantes de llama de sales orgánicas de metales alcalinos (térreos) tipificadas por perfluorobutansulfonato de potasio, perfluorobutansulfonato de calcio, perfluorobutansulfonato de cesio, definilsulfona-3-sulfonato de potasio y difenilsulfona-3,3'-disulfonato de potasio; retardantes de llama de silicona tipificados por compuestos de (poli)organosiloxano que tienen un grupo arilo y un grupo alcoxi, compuestos de (poli)organosiloxano que tienen un grupo arilo y un grupo S-H y un co-polímero de (poli)organosiloxano y resina de policarbonato; y retardantes de llama de fosfageno tipificados mediante oligómeros de fenoxifosfageno y oligómeros de fenoxi fosfageno.

25 Preferentemente, la cantidad de retardante de llama es de 0,1 a 50% en peso, más preferentemente de 0,1 a 20% en peso, basado en 100% en peso de la composición de resina.

(ix) inhibidor de goteo

El inhibidor de goteo evita el goteo en masa fundida en el momento de la combustión y además mejora el carácter como retardante de llama. Preferentemente, el inhibidor de goteo es un inhibidor de goteo que contiene flúor.

30 El inhibidor de goteo que contiene flúor preferido como inhibidor de goteo es, por ejemplo, un polímero que contiene flúor que tiene capacidad de formación de fibrillas. Ejemplos del polímero incluyen politetrafluoroetileno, co-polímero de tetrafluoroetileno (tal como co-polímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno), polímeros parcialmente fluorados descritos en la Patente de Estados Unidos N° 4.379.910 y resina de policarbonato fabricada a partir de un difenol fluorado. Entre ellos, politetrafluoroetileno (en adelante abreviado como PTFE) es particularmente preferido.

35 PTFE con capacidad de formación de fibrillas presenta un peso molecular extremadamente alto y tiende a hacerse fibroso mediante la unión con otro PTFE, debido a una función externa tal como fuerza de cizalladura. El peso molecular promedio en número de PTFE es de 1.500.000 a varias decenas de millón. Más preferentemente, el límite inferior del peso molecular promedio en número es de 3.000.000. El peso molecular promedio en número se calcula en base a la viscosidad en masa fundida de politetrafluoroetileno a 380°C como se describe en el documento JP-A 6-145520. Es decir, PTFE fibrilado presenta una viscosidad en masa fundida a 380°C, medida según el procedimiento descrito en la publicación anterior, de 10^7 a 10^{13} poise, preferentemente de 10^8 a 10^{12} poise. Se puede utilizar el PTFE en forma sólida o en forma de dispersión acuosa. También se puede utilizar una mezcla de PTFE que tiene capacidad de formación de fibrillas y otra resina, para mejorar la capacidad de dispersión en la resina y obtener un carácter superior como retardante de llama y mejores propiedades mecánicas.

45 Los productos de PTFE disponibles comercialmente que tienen capacidad de formación de fibrillas incluyen Teflon (nombre comercial registrado) 6J de Mitsui DuPont Fluorochemical Co., Ltd. y Polyflon MPA FA500 y F-201L de Daikin Industries, Ltd.

50 Los productos de dispersión acuosa de PTFE disponibles comercialmente incluyen Fluon AD-1 y AD-936 de Asahi ICI Fluoropolymers Co., Ltd., Fluon D-1 y D-2 de Daikin Industries, Ltd. y Teflon (nombre comercial registrado) 30J de Mitsui DuPont Fluorochemical Co., Ltd.

55 Se puede utilizar la mezcla de PTFE, fabricada mediante (1) un procedimiento en el que se mezclan una dispersión acuosa de PTFE y una dispersión acuosa o disolución de polímero orgánico, y se lleva a cabo la polimerización para obtener una mezcla co-agregada (desvelada por JP-A 60-258263 y JP-A 63-154744), (2) un procedimiento en el que se mezclan una dispersión acuosa de PTFE y partículas secas de polímero orgánico (desvelado por JP-A 4-272957), (3) un procedimiento en el que se mezclan de manera uniforme una dispersión acuosa de PTFE y una disolución de partículas de polímero orgánico y se retiran los medios de la mezcla al mismo tiempo (desvelado por JP-A 06-220210 y JP-A 08-188653), (4) un procedimiento en el que se somete a polimerización un

monómero para formar un polímero orgánico, en una dispersión acuosa de PTFE (desvelado por JP-A 9-95583), o (5) un procedimiento en el que se mezclan de manera uniforme una dispersión acuosa de PTFE y una dispersión de un polímero orgánico, y se polimeriza un monómero de vinilo en la dispersión mezclada, para obtener una mezcla (desvelado por JP-A 11-29679). Productos de la mezcla de PTFE disponibles comercialmente incluyen Metabrene A3800 (nombre comercial) de Mitsubishi Rayon Co., Ltd. y BLENDEX B449 (nombre comercial) de GE Specialty Chemicals Co., Ltd.

Preferentemente, la cantidad de PTFE en la mezcla anterior es de 1 a 60% en peso, más preferentemente de 5 a 55% en peso, basado en 100% en peso de la mezcla de PTFE. Cuando el contenido de PTFE cae dentro del intervalo anterior, se puede lograr una elevada capacidad de dispersión de PTFE.

Preferentemente, la cantidad de inhibidor de goteo es de 0,1 a 10% en peso, más preferentemente de 0,1 a 3% en peso, basado en 100% en peso de la composición de resina.

(fabricación de la composición de resina)

La composición de resina de la presente invención puede fabricarse mediante pre-mezcla de los componentes A y B y otros, amasado en estado fundido y pre-mezcla y peletización del producto amasado obtenido. Ejemplos de medios de pre-mezcla incluyen un mezclador Nauter, mezclador de cilindros gemelar, mezclador Hensche, dispositivo mecano-químico y mezclador de extrusión. Durante la pre-mezcla, la granulación se puede llevar a cabo de manera opcional por medio de un granulador de extrusión o una máquina de formación de briquetas. Después de la pre-mezcla, preferentemente los componentes anteriores se amasan en estado fundido conjuntamente en el dispositivo de amasado en estado fundido, tipificado por un dispositivo de extrusión de doble husillo con respiradero y se someten a peletización por medio de un dispositivo tal como un peletizador. Otros ejemplos de dispositivo de amasado en estado fundido incluyen un mezclador Banbury, un cilindro de amasado y un agitador isotérmico. Entre ellos, se prefiere un dispositivo de extrusión de doble husillo con respiradero.

De manera alternativa, se pueden suministrar todos los componentes al interior del dispositivo de amasado en estado fundido tipificado por un dispositivo de extrusión de doble husillo de manera independiente, sin pre-mezclarlos unos con otros. Igualmente, una vez que algunos de los componentes se han pre-mezclado, también es posible suministrar la mezcla resultante al interior del dispositivo de amasado de forma independiente a los otros componentes. En particular cuando se emplea una carga inorgánica, preferentemente se suministra en el interior de la resina en masa fundida a partir de un puerto de alimentación que se encuentra a mitad de camino del dispositivo de extrusión, por medio de un alimentador tal como un alimentador lateral. Puede afirmarse lo mismo de los medios de pre-mezcla y granulación. Cuando existe un componente líquido, se puede emplear un denominado inyector de líquidos o dispositivo de adición de líquidos, para llevar a cabo el suministro al interior del dispositivo de amasado en estado fundido.

Además, preferentemente los contenidos de agua de los componentes A y B antes del amasado en estado fundido son bajos. Por tanto, una vez que se ha producido el secado de uno o de ambos componentes A y B con aire caliente, preferentemente se someten a amasado en estado fundido, por medios electromagnéticos o mediante vacío. Preferentemente, el grado de succión del respiradero durante el amasado en estado fundido es de 1 a 60 kPa, más preferentemente de 2 a 30 kPa.

Preferentemente, la composición de resina sometida a extrusión como se ha descrito anteriormente se corta directamente para proceder a la peletización, o se conforma en una hebra que se corta para ser sometida a peletización. Cuando es preciso disminuir la influencia del polvo exterior para el procedimiento de peletización, preferentemente es preciso limpiar la atmósfera que rodea al dispositivo de extrusión. En la fabricación del pelet, preferentemente se utilizan varios procedimientos ya propuestos para resinas de policarbonato de discos ópticos, con el fin de reducir la distribución de forma de los pelets y disminuir el número de productos cortados de forma equivocada, la cantidad de polvos finos generados durante el transporte o manipulación y el número de células (células de vacío) formadas en el interior de la hebra o del pelet. De este modo, se puede incrementar el ciclo de moldeo y se puede reducir el número de defectos tales como rayas plateadas. La forma del pelet puede ser columnar, cuadrada, y esférica, pero preferentemente es columnar. Preferentemente, el diámetro de la columna es de 1 a 5 mm, más preferentemente de 1,5 a 4, mucho más preferentemente de 2 a 3,3 mm. Preferentemente, la longitud de la columna es de 1 a 30 mm, más preferentemente de 2 a 5 mm, mucho más preferentemente de 2,5 a 3,5 mm.

Se puede obtener un producto moldeado tal como el material para exterior de coche de la presente invención, por medio de moldeo por inyección del pelet de la composición de resina de la presente invención. Aunque preferentemente el pelet es un pelet sencillo que contiene todos los componentes que constituyen el producto moldeado, también se pueden mezclar pelets que difieren en cuanto a los componentes constitutivos en el momento del moldeo por inyección con el fin de obtener el producto moldeado.

<producto moldeado>

La presente invención incluye el producto moldeado de la anterior composición de resina. Ejemplos de producto moldeado incluyen partes de coche tal como un material para el exterior de coche y partes de equipamiento OA.

<material para el exterior de coche>

La presente invención incluye un material para exterior de coche que es el producto moldeado anterior. Principalmente, el material para exterior de coche está formado por una superficie de diseño, tanto en las superficies delantera como trasera, y una parte que no requiere diseño y se escoge entre el grupo que consiste en un rebaje desde la superficie de diseño y una parte de paso que no tiene superficie.

Preferentemente, la rugosidad superficial (Ra) medida de acuerdo con JIS B0601-1994 de la superficie de diseño del material para exterior de coche es de 0,001 a 3 μm , más preferentemente de 0,01 a 1 μm y preferentemente la energía de rotura en el ensayo de impacto superficial a velocidad elevada medida a 23°C es de 3 a 70 J.

La rugosidad superficial del producto moldeado depende de la suavidad superficial del molde de metal, de las condiciones de moldeo, del equipamiento de moldeo tal como molde de colada aislado o molde de calentamiento/enfriamiento rápido y del material de moldeo. Cuando la rugosidad superficial (Ra) se reduce por debajo del intervalo anterior, este equipamiento resulta excesivo o la estabilidad de moldeo tiende a perderse. Cuando la rugosidad superficial (Ra) supera el intervalo anterior, el producto obtenido tiende a volverse insatisfactorio como material para el exterior de coche o se precisa un revestimiento excesivo. Cuando Ra es de 0,01 a 1 μm , se obtiene un buen equilibrio entre éstos.

Preferentemente, el material para exterior de coche tiene una película de revestimiento sobre al menos la superficie de diseño. Es decir, preferentemente el material para exterior de coche es un material para exterior de coche que tiene una película de revestimiento formada aplicando un material de revestimiento sobre al menos la superficie de diseño después del moldeo y posteriormente sometiendo a curado a una temperatura de 100 a 140°C. Más preferentemente, el intervalo de temperatura anterior es de 105 a 135°C, mucho más preferentemente de 115 a 135°C. A medida que aumenta la temperatura para el calentamiento del material de revestimiento, la diferencia de color entre la placa de acero y la película de revestimiento disminuye y mejora el brillo, lo que se traduce en un resultado de revestimiento de alta calidad. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material para exterior de coche de la presente invención puede soportar completamente el revestimiento anterior. Desde el punto de vista de su comportamiento ambiental, actualmente se están estudiando nuevos materiales de revestimiento (tales como materiales de revestimiento acuosos y materiales de revestimiento en forma de polvo). De manera apropiada, estos nuevos materiales de revestimiento se pueden utilizar para el producto moldeado del presente invento. Además, desde el punto de vista energético, se está estudiando el moldeo con inserto de película para eliminar el revestimiento. El producto moldeado de la presente invención se adapta al moldeo con inserto de película, en particular moldeo con inserto de película de grabado profundo, en comparación con el producto moldeado por inyección corriente.

La superficie de diseño del material para exterior de coche de la presente invención es una superficie que puede ser reconocida desde el exterior cuando el vehículo se pone al menos de tal forma que pueda ser conducido y observado.

Preferentemente, el material para exterior de coche está unido al marco por medio de un adhesivo de tipo caucho. El adhesivo de tipo caucho puede ser un adhesivo conocido pero preferentemente a un adhesivo de uretano de dos líquidos. Un ejemplo preferido de adhesivo de uretano de dos líquidos es el BETAMATE 2810 (nombre comercial, combinación de agentes A y B/S) de Dow Automotive Co., Ltd. Preferentemente, se emplea una imprimación en el adhesivo y un ejemplo preferido de imprimación es el BETAPRIME 5404 (nombre comercial) de Dow Automotive Co., Ltd.

Preferentemente, el material para exterior de coche tiene un miembro de transmisión de luz o un dispositivo de iluminación que se une al menos a uno de los rebajes y a la parte de paso. De este modo, el material para exterior de coche puede tener una función mayor como parte modular.

Preferentemente, el área de proyección máxima del material para exterior de coche es de 1.500 a 40.000 cm^2 , más preferentemente de 2.000 a 20.000 cm^2 , mucho más preferentemente de 2.200 a 15.000 cm^2 .

Los ejemplos de material para el exterior de coche incluyen paneles traseros, parachoques, paneles de puerta, soportes, protectores laterales, mallas laterales, protectores traseros, mallas traseras, deflectores, capó, paneles de techo, tapa principal, partes superiores desmontables y reflectores de ventana. El material para el exterior de coche de la presente invención resulta apropiado para ser utilizado como placa vertical externa tal como un parachoques o un panel de puerta. La cubierta del motor en motocicletas y el panel de cabina en tractores también constituyen ejemplos.

Preferentemente, la composición de resina que constituye el material para el exterior de coche comprende de 40 a 90% en peso de PC (componente A), de 5 a 35% en peso de PET (componente B), de 1 a 8% en peso de polímero de tipo caucho (componente C) y de 3 a 25% en peso de una carga inorgánica (componente D), basado en 100% en peso de la composición de resina.

<procedimiento de fabricación del material para el exterior de coche>

La presente invención incluye un procedimiento de fabricación de un material para el exterior de coche a partir de la composición de resina anterior. El procedimiento emplea moldeo en cascada por medio de un procedimiento SVG.

En el procedimiento anterior, el material para el exterior de coche (ii) y la composición de resina (iii) son como se ha descrito anteriormente. El molde (i) tiene las siguientes características.

(i) El molde tiene (i-1) un compuerta-A y una compuerta-B, (i-2) se suministra una resina en masa fundida a la compuerta-B de manera que se una al flujo de resina en masa fundida que fluye hacia el interior desde otra compuerta después de que pase el flujo, y se suministra una resina en masa fundida a la compuerta B sin que se una al flujo de resina en masa fundida, y (i-3) cada una de las compuertas del molde está instalada en una zona que tiene una distancia lineal de al menos 20 cm sobre la superficie del material para el exterior de coche, donde no existen otras compuertas.

Preferentemente, el molde es una compuerta de manera tal que todas las compuertas están formadas con al menos una parte que no requiere diseño y se escoge entre el grupo que consiste en el rebaje, la parte final y la parte de paso y la parte final del producto moldeado.

Más preferentemente, el molde es de tal forma que (i-4) se suministra una resina en masa fundida a la compuerta-B de manera que se una al flujo de resina en masa fundida que fluye hacia el interior desde otra compuerta después de que pase el flujo por el control de una válvula de control ubicada en una canal que comunica con la compuerta-B, después de que la resina haya sido suministrada desde la compuerta-A. El control por parte de la válvula de control puede llevarse a cabo por medio de cualquier procedimiento y mediante el empleo de un dispositivo disponible comercialmente. Por ejemplo, se puede emplear control de tiempo, control de la posición del husillo y control de la presión interna de la cavidad. Cuando el suministro de la resina en masa fundida a la compuerta-B tiene lugar demasiado rápido, se produce un retro-flujo de la resina en masa fundida, perturbando de este modo el flujo de la resina, lo que tiene como resultado un mal aspecto o la formación de una línea de soldadura. Cuando el suministro se produce de manera muy lenta, se enfría la resina en masa fundida procedente de la otra compuerta, estableciéndose una diferencia grande de densidad entre la resina en masa fundida y la resina de la compuerta-B, con el consiguiente resultado de mal aspecto. Por tanto, es preciso controlar los tiempos de apertura y cierre de la compuerta con el fin de eliminar dichos inconvenientes. Además, es preferible determinar la posición de la compuerta de manera que la condición de los tiempos de apertura y cierre pueda ser lo más permisiva posible.

En el moldeo en cascada por medio del procedimiento SVG, la resina en masa fundida debe fluir desde cualquier compuerta hasta al menos otra compuerta, excluyendo la compuerta en la que la resina en masa fundida es suministrada finalmente y por tanto no pasa a través de otras compuertas. En la compuerta en la que se suministra la resina en masa fundida finalmente, la resina en masa fundida debe fluir hasta el final de su producto.

En la presente invención, siempre que las compuertas satisfagan lo anterior (i-3), sus posiciones no se encuentran limitadas. No obstante, cuando las compuertas se encuentran dispuestas de manera tal que la distancia entre la compuerta a la que se ha suministrado la resina en masa fundida y la compuerta a través de la cual pasa la resina en masa fundida es especialmente más pequeña que las distancias entre las otras compuertas y la cantidad de resina suministrada desde algunas compuertas es pequeña debido a la disposición anterior de las compuertas, ocurren los siguientes problemas. (a) Resulta difícil controlar la apertura y cierre de las compuertas, y (b) la resina se deteriora térmicamente porque el tiempo de residencia de la resina en masa fundida es grande en la parte donde la cantidad de resina suministrada es pequeña. De igual forma, cuando la cantidad de resina suministrada desde la compuerta en la que se suministra la resina en masa fundida finalmente es pequeña, ocurre el problema (b) anterior.

Por tanto, preferentemente la relación del volumen (V_i) de resina suministrada desde cada compuerta con respecto al volumen medio (V_{ave}) obtenido dividiendo el volumen total de resina que ocupa el molde por el número de compuertas es de $0,5 \leq V_i/V_{ave} \leq 1,5$, más preferentemente $0,6 \leq V_i/V_{ave} \leq 1,4$, mucho más preferentemente $0,7 \leq V_i/V_{ave} \leq 1,3$.

Cuando se satisface la relación preferida anterior, la distancia entre compuertas debe ser mayor en la parte fina. Por tanto, en el moldeo en cascada por medio del procedimiento SVG, se necesita una fluidez mucho mayor que la que se requiere para el moldeo por compuertas múltiples. Debido a la que composición de resina de la presente invención satisface este requisito, se puede fabricar un excelente material para el exterior de coche por medio de moldeo en cascada de la composición de resina mediante el procedimiento SVG. Cuando se satisface la relación preferida anterior, preferentemente el producto moldeado presenta un espesor lo más uniforme posible. Por tanto, preferentemente el espesor del material para el exterior de coche de la presente invención está dentro del espesor medio $\pm 50\%$ o menos, más preferentemente $\pm 30\%$ o menos. El espesor medio es un valor que se obtiene dividiendo el volumen (mm^3) del producto moldeado por el área superficial (mm^2) del producto moldeado.

Cuando la distancia entre la compuerta a la que se suministra la resina en masa fundida y la compuerta a través de la cual pasa la resina en masa fundida es demasiado grande, la fluidez de la resina en masa fundida tiende a volverse insatisfactoria. Por tanto, igual que para la condición (i-3) anterior, preferentemente las compuertas del molde se instalan en una zona que tiene una distancia lineal preferentemente menor que 20 cm donde no existen otras compuertas y de 20 a 80 cm donde existen otras compuertas, más preferentemente menor que 25 cm donde no existen otras compuertas y de 25 a 70 cm donde existen otras compuertas, mucho más preferentemente menor que 25 cm donde no existen otras compuertas y de 25 a 60 cm donde existen otras compuertas, sobre la superficie del material para exterior.

5 Se puede emplear moldeo por inyección convencionalmente conocido tal como moldeo por compresión e inyección, moldeo acanalado, moldeo por calentamiento/enfriamiento rápido y moldeo en dos colores al mismo tiempo con el fin de fabricar parte o la totalidad del material para el exterior de coche. Resulta eficaz emplear moldeo acanalado para la parte gruesa del producto moldeado, moldeo de colores del material de resina transparente en el interior de la parte de paso o del rebaje del material para el exterior de coche, moldeo por compresión e inyección de un miembro transparente a moldear en dos colores y moldeo por calentamiento/enfriamiento rápido de una parte que requiere diseño.

10 De acuerdo con el procedimiento de fabricación del material para el exterior de coche de la presente invención, se puede eliminar la línea de soldadura del producto moldeado obtenido. De acuerdo con el procedimiento de fabricación del material para el exterior de coche de la presente invención, se mejora el grado de libertad del número de compuertas con el resultado de que es posible moldear un producto moldeado de tamaño grande con una fuerza de fijación relativamente pequeña.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar más la presente invención.

15 I. Materias primas

(componente A)

PC1: polvo de policarbonato aromático lineal que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 19.700 (Panlite L-1225WX (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.).

20 PC2: polvo de policarbonato aromático lineal que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 (Panlite CM-1000 (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.)

PC3: polvo de policarbonato aromático lineal que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 20.900 (Panlite L-1225WS (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.)

PC4: pelet de policarbonato aromático lineal que tiene un peso molecular promedio de 19.700 (Panlite L-1225L (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.)

25 (componente B)

PET1 : polietilentereftalato polimerizado empleando un catalizador de polimerización de compuesto de germanio y que tiene un valor VI de 0,51, un contenido de grupo carboxilo terminal de 26,3 eq/tonelada y un Pm/Mn de 2,0 (TR-MB de Teijin Chemical Ltd.)

30 PET2: polietilentereftalato polimerizado empleando un catalizador de polimerización de compuesto de germanio y que tiene un valor VI de 0,56, un contenido de grupo carboxilo terminal de 23,2 eq/tonelada y un Pm/Mn de 2,1 (TR-L de Teijin Chemical Ltd.)

(componentes distintos del componente B)

35 PET3 : polietilentereftalato polimerizado empleando un catalizador de polimerización de compuesto de germanio y que tiene un valor VI de 0,70, un contenido de grupo carboxilo terminal de 22,0 eq/tonelada y un Pm/Mn de 1,9 (TR-4550 (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.)

PET4: polietilentereftalato polimerizado empleando un catalizador de polimerización de compuesto de germanio y que tiene un valor VI de 0,83, un contenido de grupo carboxilo terminal de 18,0 eq/tonelada y un Pm/Mn de 2,1 (TR-8580 (nombre comercial) de Teijin Chemical Ltd.)

(componente C)

40 IM1: co-polímero de butadieno-metacrilato de alquilo-estireno (BTA712 (nombre comercial) de Rohm and Harse Co., Ltd.)

IM2: co-polímero de butadieno-acrilato de alquilo-metacrilato de alquilo (Paraloid EXL2602 (nombre comercial) de Rohn and Harse Co., Ltd.)

(componente D)

45 WSN1: volastonita (NYGLOS4 (nombre comercial) de NYCO Co., Ltd.)

WSN2: volastonita (PH-330 (nombre comercial) de Kawatetsu Kogyo Co., Ltd.)

GF: fibra de vidrio (3PE-944 (nombre comercial) de Nitto Boseki Co., Ltd.)

(componente E)

WAX: co-polímero de 1-alqueno-anhídrido maleico (Diyacalna 30M (nombre comercial) de Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)

(otros)

- 5 PBT1: tereftalato de polibutileno que tiene un valor VI de 0,87 (Juranex 500FP (nombre comercial) de Polyplastics Co., Ltd.)
- ST1: estabilizador basado en fósforo (Adecastab PEP-8 (nombre comercial) de Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.)
- ST2: estabilizador basado en fósforo (Adecastab PEP-24G (nombre comercial) de Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.)
- UV: absorbedor de luz ultra-violeta (Seasorb 701 (nombre comercial) de Sipro Kasei Co., Ltd.)
- 10 CB: matriz de negro de carbono (Royal Black 904S (nombre comercial) de Koshigaya Kasei Kogyo Co., Ltd.)
- COL: dispersión preparada añadiendo 25% en peso de dióxido de titanio (RTC30 de Taioxide Japan Co., Ltd.) y 0,5% en peso de negro de carbono (#970 de Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) al PC1 anterior para preparar 100% en peso y mezcla en seco de ambos conjuntamente en un super-mezclador.

II. Preparación de la muestra de ensayo

- 15 Se secó un pelet de la composición de resina fabricada a 120°C durante 4 horas en el interior de un dispositivo de secado por aire caliente y se sometió a moldeo en una máquina de moldeo con una fuerza de fijación de 1.470 kN (T-150D de FANUC Ltd.), con una temperatura de cilindro de 270°C y una temperatura del molde de 70°C. La forma de la muestra de ensayo estaba basada en patrones.

III. Evaluación de las propiedades características de la composición de resina

- 20 (i) MVR (unidad: $\text{cm}^3/10 \text{ min}$): Se midió la velocidad de volumen en masa fundida (valor MVR) del pelet de resina fabricado, bajo una carga de 2,16 kg a 280°C de acuerdo con las normas ISO 1133. Antes de la medición, se secó el pelet a 120°C durante 4 horas con un dispositivo de secado en caliente. Se usó un Melt Indexer 2ª de Toyo Seiki Co., Ltd. para la medición.
- 25 (ii) Temperatura de deflexión bajo carga (unidad: C). Se preparó una muestra siguiendo el procedimiento anterior para medir su temperatura de deflexión bajo carga de 0,45 MPa de acuerdo con ASTM D-648.
- (iii) Módulo de flexión (unidad: MPa): Se preparó una muestra siguiendo el procedimiento anterior para medir su módulo de flexión de acuerdo con ASTM D-790.
- (iv) Resistencia al impacto (unidad: J/m): Se preparó una muestra siguiendo el procedimiento anterior para medir su valor de impacto Izod (dentado) a 23°C de acuerdo con ASTM D-256.
- 30 (v) Resistencia química: Se preparó una muestra por medio del procedimiento anterior de acuerdo con ASTM D-638. Se aplicó un alabeo de 0,5% a la muestra por medio de un montaje de trabajo para flexión de 3 puntos y posteriormente se sumergió la muestra en gasolina (gasolina normal de Esso Corporation) a 23°C durante 10 minutos. Este ensayo de tracción se llevó a cabo sobre 10 muestras y se contó el número de muestras que no se rompieron.
- 35 (vi) Estabilidad térmica: se moldearon placas cuadradas (150 x 150 x 3 mm t) a partir de 20 ciclos de moldeo, de manera continua y similar a la preparación de la muestra anterior, exceptuando que se modificó la temperatura del cilindro hasta 280°C y posteriormente se interrumpió de forma voluntaria el ciclo de moldeo para conseguir un tiempo de residencia de 10 minutos. Posteriormente, se observó el aspecto de los productos moldeados obtenidos en los tres primeros ciclos de moldeo y se evaluó en base a los siguientes criterios.
- 40 © No se observaron rayas plateadas sobre las superficies de los productos moldeados
- O Se observó raya plateada sobre el producto moldeado fabricado a partir del primer ciclo de moldeo pero no se observó raya plateada sobre los productos moldeados fabricados a partir del segundo y tercer ciclos de moldeo.

(Ejemplos 1 a 6 (fabricación de la composición de resina))

- 45 Se fabricaron pelets (E1) a (E6) de composiciones de resina a partir de los tipos y cantidades de materias primas que se muestran en la Tabla 1, por medio de un dispositivo de extrusión. El dispositivo de extrusión fue TEM-48SS de Toshiba Machine Co., Ltd. (L/D = 50, 13 barriles). Cuando el componente A se encontró en forma de polvo, se empleó un dispositivo de secado de charco y cuando el componente A se encontró en forma de pelet se utilizó un dispositivo de secado con tolvas para secar el componente A a 120°C durante 4 horas o más, y el componente A seco

5 se inyectó desde el dispositivo de alimentación principal. El componente B se secó por medio de un dispositivo de secado con tolva a 120°C durante 4 horas o más y se inyectó desde el dispositivo de alimentación principal. El componente D y la cera se pre-mezclaron juntos y se inyectaron desde el dispositivo de alimentación lateral empleando un aparato distinto del empleado para el componente B. Se pre-mezclaron otros componentes juntos por medio de un dispositivo de mezcla Henschel y se inyectaron desde el dispositivo de alimentación principal. Se colocó un respiradero en el barril número 10 para llevar a cabo la succión a una presión de vacío de 6 kPa o menos. Otras condiciones de extrusión incluyeron una temperatura de cilindro de 260°C, una temperatura de colorante de 270°C, una velocidad de suministro de 200 kg/h y una revolución de husillo de 250 rpm. La Tabla 1 muestra las propiedades características de los pelet obtenidos (E1) a (E6).

10 <Ejemplos comparativos 1 a 7>

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 1 a 6 para fabricar pelet (CE1) a (CE7) de las composiciones de resina, exceptuando que se modificaron los tipos y las cantidades de las materias primas de la Tabla 1. La Tabla 1 muestra las propiedades características de los pelets obtenidos (CE1) a (CE7).

Tabla 1

Nombre	Código	Unidades	Ejemplos						
			1	2	3	4	5	6	
Componente A	PC1	partes en peso		57,2		57,2		51,6	28,92
	PC2	partes en peso							
	PC3	partes en peso	63,5						
	PC4	partes en peso			57,2				
Componente B	PET1	partes en peso	30	24	24		20		30
	PET2	partes en peso				24			
Otros componentes distintos de B	PET3	partes en peso							
	PET4	partes en peso							
	IM1	partes en peso		3	3	3			
	IM2	partes en peso	5						
Componente D	WSN1	partes en peso		10	10	10			
	WSN2	partes en peso					25		
	GF	partes en peso							40
	WAX	partes en peso		0,6	0,6	0,6		1,5	
Componente E	PBT1	partes en peso		3	3	3			
	ST1	partes en peso	0,2	0,2	0,2	0,2			0,08
	ST2							0,4	
	UV	partes en peso	0,3						
Otros	CB	partes en peso	1				1,5		1
	COL	partes en peso		2	2	2			
	MVR	cm ³ /10 min	26	27	26	25	24		10

Temperatura de deflexión bajo carga	°C	133	137	137	136	138	230 o más
Módulo de flexión	MPa	2240	3330	3300	3310	6080	11800
Resistencia al impacto	J/m	440	100	90	100	50	90
Resistencia química	Número de muestras / 10 muestras	10	10	10	10	10	10
Estabilidad térmica	-	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Nº de pelet	-	(E1)	(E2)	(E3)	(E4)	(E5)	(E6)

Tabla 1 (continuación)

Nombre	Código	Unidades	Ejemplos comparativos									
			1	2	3	4	5	6	7			
Componente A	PC1	partes en peso		27,2				57,2				
	PC2	partes en peso		30			63,5		57,2			
	PC3	partes en peso	63,5			63,5						
	PC4	partes en peso										
Componente B	PET1	partes en peso										
	PET2	partes en peso										
Otros componentes distintos de B	PET3	partes en peso	30	24								30
	PET4	partes en peso			30	30	30	24	24	24		
Componente C	IM1	partes en peso		3				3	3	3		
	IM2	partes en peso	5			5	5					
Componente D	WSN1	partes en peso		10								
	WSN2	partes en peso						10	10	10		
Componente E	GF	partes en peso										40
	WAX	partes en peso		0,6				0,6	0,6	0,6		

Otros	PBT1	partes en peso		3		3	3		
	ST1	partes en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,08	
	ST2								
	UV	partes en peso	0,3	0,3	0,3	0,3			
	CB	partes en peso	1	1	1	1		1	
	COL	partes en peso			2		2		
MVR		cm ³ /10 min	20	22	12	16	13	17	
Temperatura de deflexión bajo carga		°C	135	136	132	129	136	134	
Módulo de flexión		MPa	220	3230	2190	2070	3190	3120	
Resistencia al impacto		J/m	630	90	680	160	140	80	
Resistencia química		Número de muestras / 10 muestras	7	7	3	0	4	2	
Estabilidad térmica		-	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	
Nº de pelet		-	(CE1)	(CE2)	(CE3)	(CE4)	(CE5)	(CE6)	(CE7)

Como se observa en la Tabla 1, la composición de resina de la presente invención tiene una fluidez elevada (MVR) y una resistencia química elevada y es excelente en cuanto a elasticidad, resistencia al impacto y estabilidad térmica.

<Ejemplos 7 a 12 (fabricación de productos moldeados)>

5 Se secaron los pelet (E1) a (E6) a 120°C durante 4 horas para moldear los materiales para el exterior de coche que se muestran en la Fig. 1. Se usó la máquina de moldeo J1300E-C5 de The Japan Steel Works, Ltd.. Se fijó la temperatura del cilindro en 270°C y la temperatura del molde en 60°C. Se conectaron los extremos de las rebabas de la compuerta con válvula del dispositivo de colada caliente y se abrió la compuerta de válvula conectada a las compuertas como se muestra a continuación. Es decir, en primer lugar se abrieron la compuerta (16) situada en la parte superior del producto moldeado y la compuerta inferior (15) situada en el eje simétrico. Posteriormente, inmediatamente después de que la resina en masa fundida hubiera pasado desde la compuerta 16 a través de la compuerta 11, se abrió la válvula para suministrar la resina fundida desde la compuerta 11. Inmediatamente después de que la resina en masa fundida hubiera pasado desde la compuerta 15 a través de la compuerta 14, se abrió la válvula para suministrar la resina en masa fundida desde la compuerta 14. La distancia lineal sobre la superficie del material exterior desde la compuerta 16 a la compuerta 11 fue de alrededor de 33,5 cm, y la distancia lineal sobre la superficie del material exterior desde la compuerta 15 hasta la compuerta 14 fue de alrededor de 26,8 cm. La Tabla 2 muestra los números de pelet empleados en los ejemplos.

Tabla 2

Ejemplo	7	8	9	10	11	12
Nº pelet	(E1)	(E2)	(E3)	(E4)	(E5)	(E6)

20 <Ejemplos comparativos 8 a 14>

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 7 a 12 para formar los productos moldeados que se muestran en la Fig. 1, exceptuando que se utilizaron los pelet (CE1) a (CE7). La Tabla 3 muestra los números de pelet empleados en los ejemplos comparativos.

Tabla 3

Ejemplo comparativo	8	9	10	11	12	13	14
Nº pelet	(CE1)	(CE2)	(CE3)	(CE4)	(CE5)	(CE6)	(CE7)

25 (evaluación de la capacidad de moldeo)

Se obtuvieron productos moldeados en los que raramente se observó una línea de soldadura sobre la superficie de diseño, por medio de moldeo en cascada, de acuerdo con el procedimiento SVG de los Ejemplos 7 a 12 y de los Ejemplos Comparativos 8 y 9. Cuando se midió la rugosidad superficial (Ra) de la superficie de diseño en 5 posiciones de acuerdo con JIS B0601-1994, fue de 0,15 a 0,20 μm . Dado que las apariencias de las superficies de diseño fueron las mismas, se juzgó que todas las posiciones anteriores de las superficies de diseño podrían presentar el valor anterior. Igual que para el Ejemplo 12, fue posible obtener un producto moldeado fijando la temperatura de moldeo en 300°C

35 En los Ejemplos Comparativos 10 a 13 en los que se utilizaron pelet (CE3) a (CE6), dado que la fluidez de la composición de resina no resultó satisfactoria, se formó una línea de soldadura distinta sobre la superficie de diseño, incluso cuando el moldeo se llevó a cabo bajo las mismas condiciones. La línea de soldadura desapareció cuando la temperatura del cilindro se fijó en 300°C, pero se observó una raya plateada sobre la superficie de diseño. Por tanto, no fue posible obtener un producto moldeado con buen aspecto.

40 En el Ejemplo Comparativo 14, en el que se utilizó el pelet (CE7), incluso a la temperatura de moldeo de 300°C, la fluidez se volvió insatisfactoria y no fue posible obtener el producto moldeado.

(evaluación de la capacidad de revestimiento)

Se sometieron a revestimiento los productos moldeados satisfactorios obtenidos en los Ejemplos 7 a 12

5 {pelet (E1) a (E6)} y en los Ejemplos Comparativos 8 y 9 {pelet (CE1) y (CE2)}. La temperatura de calentamiento del material de revestimiento fue de 120°C. Después del revestimiento, las partes de la compuerta de los productos moldeados de los Ejemplos Comparativos 8 y 9 se rompieron y el material de revestimiento quedó adherido al interior de las partes rotas, provocando de este modo la denominada "succión de revestimiento" con el consiguiente resultado de degradación de aspecto. En el caso de los productos moldeados de los Ejemplos 7 a 12, fue posible obtener productos revestidos con un buen aspecto.

Efecto de la invención

10 La composición de resina de la presente invención presenta una elevada resistencia química al tiempo que conserva una elevada fluidez y resulta excelente en cuanto a resistencia al impacto, resistencia térmica, rigidez y estabilidad térmica. El producto moldeado de la presente invención es excelente en cuanto a resistencia al impacto, resistencia térmica, rigidez, estabilidad térmica, resistencia química y aspecto. De acuerdo con el procedimiento de fabricación del material para el exterior de coche de la presente invención, se elimina la formación de la línea de soldadura y se puede obtener un material para el exterior de coche con excelente aspecto.

Viabilidad industrial

15 Debido a que la composición de resina de la presente invención resulta excelente en cuanto a resistencia al impacto, rigidez y resistencia térmica, se puede utilizar en una amplia variedad de campos industriales tales como automóviles, equipamiento OA, aplicaciones eléctricas y electrónicas, materiales de construcción, materiales agrícolas y materiales pesqueros.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en peso de una carga inorgánica (componente D), en la que

5 el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático (componente A) que presenta un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B) que presenta una viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,3 a 2,1, y (iii) la relación en peso $\{(A + D) / B\}$ del total de los componentes A y D con respecto al componente B es de 60/40 a 85/15.
- 10 2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso (A/B) del componente A con respecto al componente B es de 40/60 a 90/10.
3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la viscosidad intrínseca (VI) del componente B es de 0,47 a 0,55 dl/g.
- 15 4. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un polímero de tipo caucho (componente C) en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de componentes A y B.
5. La composición de resina de la reivindicación 4, en la que el componente C es al menos un polímero de tipo caucho que se escoge entre el grupo que consiste en co-polímero de estireno-butadieno, co-polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, co-polímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno y co-polímero de metacrilato de metilo- (caucho IPN de acril silicona).
- 20 6. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un inhibidor de flexión (componente E) que se escoge entre el grupo que consiste en un lubricante que contiene un grupo ácido, alquilalcoxisilano que tiene un grupo alquilo con 60 o menos átomos de carbono y alquilhidrogenosilano que tiene un grupo alquilo con 60 o menos átomos de carbono, en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del total de componentes A y B.
- 25 7. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente D es una carga en forma de copos y/o una carga fibrosa.
8. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente D es al menos una carga inorgánica que se escoge entre el grupo que consiste en mica, talco, volastonita y fibras de vidrio.
- 30 9. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente D es volastonita o fibras de vidrio.
10. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente A es un policarbonato aromático de tipo bisfenol A.
11. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente B es polietilentereftalato polimerizado, empleando un catalizador de polimerización basado en germanio.
- 35 12. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 70 a 95% en peso de un componente de resina y de 30 a 5% en peso de volastonita (componente D), que tiene un diámetro medio de fibra de 1 a 2 μm y una relación entre dimensiones de 5 a 9, en la que el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático de tipo bisfenol A (componente A), que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B), que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,49 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 23 a 28 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,9 a 2,1, y se polimeriza usando un catalizador de polimerización basado en germanio, (iii) la relación en peso $\{(A+D)/B\}$ del total de componentes A y D con respecto al componente B es de 70/30 a 80/20 y (iv) la relación en peso (A/B) del componente A con respecto al componente B es de 65/35 a 75/25.
- 40 13. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 55 a 65% en peso de un componente de resina y de 45 a 35% en peso de fibras de vidrio (componente D), que tienen un diámetro medio de fibra de 10 a 15 μm y una longitud media de fibra de 230 a 270 μm , en la que

45 el componente de resina está formado por (i) un policarbonato aromático de tipo bisfenol A (componente A),

- que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y (ii) polietilentereftalato (componente B) que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,49 a 0,52 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 23 a 28 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,9 a 2,1 y se polimeriza usando un catalizador de polimerización basado en germanio,
- 5 (iii) la relación en peso $\{(A+D)/B\}$ del total de componentes A y D con respecto al componente B es de 65/35 a 75/25 y (iv) la relación en peso de (A/B) del componente A con respecto al componente B es de 45/55 a 55/45.
14. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la carga inorgánica (componente D) se escoge entre el grupo que consiste en mica, talco y volastonita,
- 10 el policarbonato aromático (componente A) se escoge entre el grupo que consiste en policarbonatos de tipo bisfenol A, y
- la composición de resina tiene una velocidad de volumen en masa fundida (valor MVR) a 280°C bajo carga de 2,16 kg de acuerdo con las normas ISO 1133 de 23 a 150 cm³/10 min, un módulo de flexión de acuerdo con ASTM D-790 de 2.000 a 25.000 MPa y una velocidad de incidencia de fisuras en el ensayo de resistencia química de 0 a 20%.
- 15 15. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la carga inorgánica (componente D) es fibra de vidrio,
- el policarbonato aromático se escoge entre el grupo que consiste en policarbonatos de tipo bisfenol A y
- la composición de resina presenta una velocidad de volumen en masa fundida (valor MVR) a 280°C bajo carga de 2,16 kg de acuerdo con las normas ISO 1133 de 10 a 150 cm³/10 min, un módulo de flexión de acuerdo con ASTM D-790 de 8.000 a 25.000 MPa y una velocidad de incidencia de fisuras en el ensayo de resistencia química de 0 a 10%.
- 20 16. El producto moldeado de la composición de resina de la reivindicación 1.
17. Un material para el exterior de coche que es el producto moldeado de la reivindicación 16.
- 25 18. El material para el exterior de coche de la reivindicación 17, que presenta una rugosidad superficial (Ra) medida de acuerdo con JIS B0601-1194 de la superficie de diseño de 0,001 a 3 µm y una energía de rotura en el ensayo de impacto superficial a velocidad elevada medido a 23°C de 3 a 70 J.
19. El material para el exterior de coche de acuerdo con la reivindicación 17, que presenta una película de revestimiento sobre al menos la superficie de diseño.
- 30 20. El material para el exterior de coche de acuerdo con la reivindicación 17, que se encuentra unido a un marco por medio de un adhesivo de tipo caucho.
21. El material para el exterior de coche de acuerdo con la reivindicación 17, en el que se instala un miembro de transmisión de luz o un dispositivo de iluminación en al menos uno de los rebajes y en la parte de paso.
22. El material para el exterior de coche de acuerdo con la reivindicación 17, que presenta una superficie máxima de proyección de 1.500 a 40.000 cm².
- 35 23. Un procedimiento de fabricación de un material para el exterior de coche mediante moldeo por inyección de una composición de resina en un molde, en el que
- (i) el molde presenta (i-1) una compuerta A y una compuerta B, (i-2) se suministra resina en masa fundida a la compuerta B de manera que se una con el flujo de resina en masa fundida que fluye desde otra compuerta una vez que se produce el paso de éste, y se suministra resina en masa fundida a la compuerta A sin que se produzca la unión con el flujo de resina en masa fundida, y (i-3) cada una de las compuertas del molde están instaladas en una zona que tiene una distancia lineal de al menos 20 cm sobre la superficie del material exterior donde no existen otras compuertas:
- 40 (ii) el material para el exterior de coche está formado principalmente por (ii-1) una superficie de diseño sobre una cualquiera de las superficies delantera o trasera y una parte que no requiere diseño y se escoge entre el grupo que consiste en un rebaje desde la superficie de diseño y una parte de paso que no presenta superficie; y
- 45 (iii) la composición de resina comprende (iii-1) de 50 a 100% en peso de un componente de resina y de 0 a 50% en peso de una carga inorgánica (componente D), la composición de resina está formada por (iii-2) un policarbonato aromático (componente A) que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 16.000 a 23.000 y

(iii-3) polietilentereftalato (componente B) que tiene una viscosidad intrínseca (VI) de 0,45 a 0,57 dl/g, un contenido de grupo carboxilo terminal de 20 a 35 eq/tonelada y una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso con respecto a peso molecular promedio en número de 1,3 a 2,1, y (iii-4) la relación en peso $\{(A+D)/B\}$ del total de componentes A y D con respecto al componente B es de 60/40 a 85/15.

- 5 24. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 23, en el que se suministra una resina en masa fundida a la compuerta B (i-4) del molde, de forma que se une con el flujo de resina fundida que fluye desde otra compuerta una vez que se ha producido el paso de éste, por medio de una válvula de control de alimentación instalada en un canal de comunicación con la compuerta B, después de que la resina haya sido suministrada desde la compuerta A.
- 10 25. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 23, en el que todas las compuertas del molde están instaladas en al menos una parte que no requiere diseño y que se escoge entre el grupo que consiste en un rebaje, una parte de paso, una parte terminal y la parte terminal de un producto moldeado.

Fig. 1

