

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 076**

51 Int. Cl.:

B29B 9/14 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

C03C 25/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864477 .8**

96 Fecha de presentación: **18.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2219839**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES TERMOPLÁSTICAS REFORZADAS CON FIBRA DE VIDRIO LARGA.**

30 Prioridad:
21.12.2007 EP 07024897

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. BOX 5101
RIYADH 11422, SA**

72 Inventor/es:
**SOLIMAN, Maria;
MEIJERS, Ramon Hubertus Anna Maria;
BOYENS, Joseph Paulus Hubertus y
DAALMANS, Johannes Henricus Theodorus**

74 Agente/Representante:
Pérez Barquín, Eliana

ES 2 376 076 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

Procedimiento para producir composiciones termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio larga

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición termoplástica reforzada con fibra de vidrio larga, que comprende un paso de aplicar un forro de polímero termoplástico alrededor de una hebra de filamentos múltiples.

10

Antecedentes de la invención

Dicho procedimiento se conoce a partir de la publicación EP 0994978 B1. Este documento describe un procedimiento para producir composiciones reforzadas con fibra de vidrio, el cual comprende los pasos de formar una multitud de filamentos; revestir los filamentos, específicamente los filamentos individuales, con una composición encolante no acuosa, posteriormente agrupar los filamentos de vidrio en una hebra, y después aplicar un forro de resina de polímero alrededor de la hebra de filamentos múltiples de vidrio, generalmente después del almacenamiento intermedio de la hebra enrollada en un paquete. La composición encolante no acuosa comprende uno o más formadores de película, los cuales tienen un punto de fusión de 30 a 60 °C y una viscosidad de 75 a 400 cPs a 100 °C, y 0.1- 5% en peso de uno o más agentes de silano para acoplamiento. La hebra de filamentos múltiples de vidrio contiene una cantidad elevada de composición encolante, por ejemplo desde aproximadamente 3.5% hasta aproximadamente 10% en peso, según se determina mediante el método de pérdida por calcinación.

15

20

25

Introducidos hace más de medio siglo, los plásticos reforzados con fibra son materiales mixtos con una amplia gama de aplicaciones en la industria, por ejemplo en las industrias aeroespacial, automotriz, marítima y de la construcción. El término "mixto" se puede aplicar a cualquier combinación de materiales individuales, por ejemplo a un polímero termoplástico (la matriz) en el cual se dispersan las fibras (material de relleno de refuerzo). Con frecuencia se utiliza una gran diversidad de fibras orgánicas, incluyendo fibras sintéticas tales como poliamida, politetrafluoroetileno, poliésteres, fibras naturales, tales como algodón, cáñamo, lino, yute; y fibras inorgánicas tales como fibras de vidrio y fibras de carbón como refuerzo en los materiales mixtos.

30

La industria de plásticos reforzados ha utilizado fibras de vidrio en formas diferentes para reforzar matrices poliméricas para producir una diversidad de productos. Las fibras de vidrio generalmente se suministran como una pluralidad de filamentos muy largos, continuos, y pueden estar en forma de hebras, mechas o hilos. Un filamento es una fibra individual de material de refuerzo. Una hebra es una pluralidad de filamentos empaquetados. Los hilos son conjuntos de filamentos o hebras trenzados entre sí. Una mecha se refiere a un conjunto de hebras enrolladas en un paquete.

35

En el procedimiento de fabricación de fibras de vidrio utilizadas para el reforzamiento polimérico, por lo general una pluralidad de filamentos de vidrio se estira a partir de un material fundido de vidrio a través de una placa de boquillas u orificios. Mientras los filamentos son estirados y antes de que éstos se agrupen como una hebra, se aplica a los mismos una composición para tratamiento químico, también conocida como composición encolante. Esta composición encolante es necesaria para impedir la abrasión entre filamentos cuando los filamentos se agrupan como hebras, para evitar la acumulación de carga estática, y para incrementar la compatibilidad de los filamentos con los polímeros termoplásticos a los que éstos van a reforzar. La química del encolante varía con la aplicación; por ejemplo, éste se puede formular para mejorar la capacidad de humectación de la fibra durante la impregnación de la resina termoplástica, reduciendo de esta manera el tiempo de fabricación del material mixto. Las composiciones encolantes por lo general son sistemas basados en solvente, en material fundido o en curado con radiación. Las composiciones encolantes basadas en solvente comprenden materiales orgánicos los cuales generalmente están dispersos, disueltos o suspendidos como composiciones acuosas. La composición acuosa tradicionalmente contiene materiales formadores de película, agentes para acoplamiento que mejoran la unión entre la fibra y la matriz de resina y lubricantes que generalmente previenen el daño a las superficies del filamento; varios ejemplos de composiciones acuosas se describen, por ejemplo, en los documentos US4728573, W095/11800 y EP0206189 A1. Los documentos US4537610 y US3783001 describen la aplicación de un material de revestimiento basado en termoplástico, no acuoso, fundido caliente, a filamentos continuos. Los compuestos químicos orgánicos basados en curado con radiación se describen, por ejemplo, en los documentos US5171634 y US5011523. Típicamente, en la producción de fibra de vidrio, los filamentos hilados se tratan primero con la composición encolante y después se agrupan como una hebra, la cual después se enrolla alrededor de una bobina receptora para formar un paquete; el paquete también es conocido en la técnica como mecha. Las hebras se secan en forma de paquete o éstas primero se cortan o trocean como segmentos de longitud deseada y después se secan. Se puede obtener una amplia variedad de propiedades del artículo seleccionando, por ejemplo, el tipo de vidrio apropiado, diámetro del filamento, composición encolante y formas de la fibra.

40

45

50

55

60

Durante la producción de composiciones o compuestos de fibra de vidrio cortas, las hebras troceadas de longitud predeterminada se mezclan con un polímero termoplástico en un extrusor, durante lo cual se destruye la integridad de las hebras de fibra de vidrio y las fibras de vidrio se dispersan a través de todo el polímero termoplástico fundido; debido al rompimiento de la fibra, se reduce la longitud de la fibra durante este proceso, típicamente hasta muy por debajo de 1 mm. El compuesto obtenido se configura como comprimidos. Estos comprimidos se suministran posteriormente a una

65

máquina para moldeo por inyección o moldeo por compresión y se configuran como artículos moldeados.

5 Las composiciones de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga -opcionalmente en forma de, por ejemplo, comprimidos o gránulos- también se utilizan en la industria debido a que poseen una resistencia mecánica, resistencia térmica y conformabilidad excelentes. Las composiciones reforzadas con fibra de vidrio larga generalmente se preparan mediante un procedimiento de forrado o revestimiento de alambre, mediante extrusión en cruceta (crosshead extrusion) o varias técnicas de extrusión con estiramiento (pultrusión). Utilizando estas tecnologías, se forman hebras de fibras impregnadas o revestidas; éstas después se pueden cortar en pedazos, los comprimidos o gránulos obtenidos de esta manera son apropiados para procesamiento adicional, es decir para moldeo por inyección y moldeo por compresión así como para procedimientos de moldeo por compresión y extrusión, como artículos (semi)-terminados. Las composiciones de polímero reforzadas con fibra de vidrio larga contienen fibras de vidrio que tienen una longitud de por los menos 1 mm, con frecuencia de por lo menos 2 mm y típicamente entre 5 y 20 mm. Como resultado, las fibras de vidrio en los artículos moldeados elaborados a partir de composiciones de polímero reforzado con fibra de vidrio larga generalmente son de una longitud mayor que en los artículos elaborados a partir de composiciones de fibra de vidrio corta, lo que resulta en mejores propiedades mecánicas.

20 En un procedimiento de extrusión con estiramiento, un haz de filamentos de vidrio continuos se separa en filamentos individuales que se estiran a través de un dado de impregnación, dentro del cual se inyecta el termoplástico fundido, con el propósito de humectar e impregnar completamente cada filamento con el termoplástico fundido. Una hebra de aproximadamente 3 mm se estira del dado y después se enfría. Por último la hebra se trocea en segmentos de la longitud deseada. Las fibras de vidrio son generalmente paralelas una con respecto a la otra en el segmento, en el que cada fibra está rodeada individualmente por el termoplástico.

25 El procedimiento de forrado o revestimiento de alambre se efectúa sin humectar las fibras individualmente con el termoplástico, sino formando un forro exterior continuo, también llamado revestimiento o piel, de un material termoplástico alrededor de la superficie de la hebra de filamentos múltiples continua. La hebra continua forrada se trocea como comprimidos o gránulos de la longitud deseada, por ejemplo de aproximadamente 12 mm de longitud, en los cuales las fibras están generalmente paralelas una con respecto a la otra y tienen la misma longitud que los comprimidos o gránulos. Los comprimidos se abastecen posteriormente a una máquina para moldeo por inyección o moldeo por compresión, y durante este paso de moldeo las fibras de vidrio se dispersan dentro del polímero termoplástico y se configuran como artículos moldeados (semi)-terminados. Con el fin de mejorar adicionalmente las propiedades de los artículos moldeados, la hebra continua se puede tratar con una composición para revestimiento o para impregnación antes de aplicar un forro de polímero termoplástico. Por ejemplo, en el documento US 4486373 se describe un procedimiento en el cual una mecha de fibra de vidrio se sumerge primero en una solución de una resina de epóxido térmicamente curable en un solvente volátil. Durante el moldeo subsiguiente a la composición obtenida, la resina de epóxido se cura simultáneamente con dispersión de las fibras. En los documentos NL 1010646 y EP 1364760 A1 se describen procedimientos en los cuales una hebra de fibra de vidrio se reviste primero con un polipropileno de baja viscosidad y después con un segundo polipropileno de viscosidad en estado fundido más alta. En el documento NL 1010646 se indica que la impregnación de las fibras con el primer polímero de viscosidad más baja se obtiene sólo si los filamentos en la hebra se separan primero, pero que dicha impregnación podría no ser esencial para obtener productos con buenas propiedades mecánicas. Por el contrario, el documento EP 1364760 A1 aplica una herramienta especial para impregnar los haces de fibra con una cantidad relativamente alta de polímero.

45 Una deficiencia de los procedimientos conocidos descritos en el documento EP 0994978 B1 es que la alta cantidad de la composición encolante que se aplica sobre los filamentos de vidrio directamente después de hilar, en combinación con su bajo punto de fusión, da como resultado una redistribución de la composición encolante en las fibras empaquetadas durante el almacenamiento y transporte a diversas condiciones de temperatura; y también ocasiona dificultades en el manejo y desenrollado de los paquetes, atascamiento del equipo al entrar en contacto con las fibras, fluctuaciones en la estabilidad y reproducibilidad de la producción durante el paso de forrado, y por lo tanto da como resultado variaciones en la calidad de los productos y comprimidos o gránulos de termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga durante el manejo y transporte.

Sumario de la invención

55 Por lo tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que no presente las desventajas de esta técnica antecedente.

60 Este objetivo se logra de conformidad con la invención con un procedimiento como el definido por las reivindicaciones. De manera más específica, la invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga, que comprende los pasos subsiguientes de a) desenrollar de un paquete por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua que contiene como máximo 2% en masa de una composición encolante; b) aplicar desde 0.5 hasta 20% en masa de un agente para impregnación a dicha por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua para formar una hebra de filamentos múltiples continua impregnada; c) aplicar un forro de polímero termoplástico alrededor de la fibra de filamentos múltiples continua impregnada para formar una hebra de filamentos múltiples continua forrada, donde el agente para impregnación es no volátil, tiene un punto de fusión de por lo menos 20 °C por debajo del punto de fusión de la matriz termoplástica, tiene

una viscosidad de 2.5 a 100 cS a la temperatura de aplicación, y es compatible con el polímero termoplástico que se va a reforzar.

Descripción detallada de la invención

5 De manera sorprendente, el procedimiento de conformidad con la invención, en el cual se aplica una cantidad relativamente alta, es decir desde 0.5 hasta 20% en masa, de un cierto agente para impregnación, a por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua después de desenrollarla de un paquete de mecha y en línea con el paso de forrado subsiguiente, que tiene como máximo 2% en masa de una composición encolante, permite el fácil manejo y desenrollado del paquete, no produce atascamiento del equipo utilizado, permite una producción estable y constante y buena reproducibilidad durante el paso de forrado, y da como resultado productos termoplásticos reforzados con fibra de vidrio larga de calidad constante, y comprimidos que no muestran ni desarrollan pelusa o filamentos de vidrio sueltos durante el manejo y transporte.

15 El documento EP 0921919 B1 también describe la fabricación de una hebra de material mixto forrada con termoplástico, pero en este procedimiento primero se reviste una pluralidad de filamentos de vidrio individuales con una composición encolante y después se agrupan como una hebra de filamentos múltiples impregnada antes de aplicar un forro. Por lo tanto, esta referencia no describe ni sugiere aplicar un agente para impregnación a una multitud de filamentos después de que estos se agrupan como una hebra.

20 Los documentos NL 1010646 y EP 1364760 A1 describen ambos un procedimiento en el cual un haz de fibras de vidrio se reviste o se impregna primero con un primer polipropileno de viscosidad específica y después se forra con un segundo polipropileno de viscosidad más alta, pero estos documentos no describen la aplicación de un agente para impregnación como el definido y que tenga una viscosidad muy baja como se especifica en la presente invención.

25 Otra ventaja del procedimiento de conformidad con la invención es que éste permite flexibilidad excelente para utilizar cualquier tipo de fibra de vidrio de refuerzo apropiada para una matriz de polímero termoplástico específica. Asimismo, el procedimiento de conformidad con la invención se puede hacer funcionar a velocidades de producción altas, con calidad de producto constante. Una ventaja adicional es que el procedimiento de conformidad con la invención permite la producción de artículos a partir de composiciones de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga, en los cuales los filamentos de vidrio se dispersan homogéneamente durante el procedimiento de moldeado, lo que da como resultado un artículo moldeado que tiene buena calidad de superficie y buenas propiedades mecánicas, en particular resistencia a la tracción alta y resistencia al impacto elevada.

35 El procedimiento para producir una composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga de conformidad con la presente invención comprende el paso de desenrollar de un paquete por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua que contiene como máximo 2% en masa de una composición encolante.

40 Las hebras de filamentos múltiples de vidrio que contienen una composición encolante y su preparación son conocidas en la técnica. Los filamentos de vidrio se pueden formar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Particularmente, los filamentos de vidrio se forman mediante un procedimiento de hilado en estado fundido.

45 La aplicación de una composición encolante a los filamentos de vidrio formados también es bien conocida en la técnica. Los ejemplos apropiados de composiciones encolantes convencionales incluyen composiciones basadas en solvente, tales como un material orgánico disuelto en soluciones acuosas o disperso en agua y composiciones basadas en curado en estado fundido o por radiación. De manera más particular, tradicionalmente se aplica una composición encolante acuosa sobre los filamentos de vidrio individuales.

50 Como ya se ha descrito en la técnica, por ejemplo, en los documentos EP 1460166 A1, EP 0206189 A1 o US 4338233, la composición encolante acuosa típicamente incluye formadores de película, agentes para acoplamiento y otros componentes adicionales. Los formadores de película generalmente están presentes en una cantidad eficaz para proteger las fibras contra la abrasión entre filamentos y para proporcionar integridad y capacidad de procesamiento a las hebras de fibra después de que éstas se secan. Los ejemplos apropiados de formadores de película generalmente incluyen poliuretanos, poliésteres, tales como policaprolactona, poliolefinas, tales como polipropileno, poliamidas. Ya se ha reconocido en la técnica que el formador de película debe ser miscible con el polímero que se va a reforzar. Por ejemplo, se puede utilizar policaprolactona como formador de película cuando se utiliza nailon como el polímero que se va a reforzar; para reforzar polipropilenos, los formadores de película apropiados generalmente comprenden ceras de poliolefina.

60 Los agentes para acoplamiento generalmente se utilizan para mejorar la adhesión entre el polímero termoplástico de la matriz y los refuerzos de fibra. Los ejemplos apropiados de agentes para acoplamiento que son conocidos en la técnica porque se utilizan para las fibras de vidrio incluyen silanos organofuncionales. De manera más particular, el agente para acoplamiento que se agrega a la composición encolante es un aminosilano, tal como aminometil-trimetoxisilano, N-(beta-aminoetil)-gamma-aminopropil-trimetoxisilano, gamma-aminopropil-trimetoxisilano, gamma- metilaminopropil-trimetoxisilano, delta-aminobutil-trietoxisilano, 1,4-aminofenil-trimetoxisilano. En una modalidad preferida del procedimiento de la invención, las fibras de vidrio que tienen una composición encolante que contiene un aminosilano se

aplican como hebras de filamentos múltiples, lo que resulta en una buena adhesión a la matriz termoplástica. En la composición encolante pueden estar presentes cualesquiera otros componentes adicionales conocidos por el experto en la técnica. Los ejemplos apropiados incluyen lubricantes, utilizados para evitar el daño a las hebras por abrasión, agentes antiestáticos, agentes para entrelazamiento, plastificantes, agentes tensoactivos, agentes para nucleación, antioxidantes, pigmentos y cualesquiera combinaciones de los mismos.

Típicamente, después de aplicar el encolante sobre los filamentos de vidrio, los filamentos se agrupan como hebras y después se enrollan en bobinas para formar un paquete. En el procedimiento de la presente invención se utiliza una hebra o hebras de filamentos múltiples de vidrio continua(s) que contiene(n) como máximo 2% en masa de una composición encolante. De preferencia, se utiliza una hebra o hebras de filamentos múltiples de vidrio continua(s) que contiene(n) desde 0.1 hasta 1% en masa de composición encolante, según se determina mediante pérdida por calcinación ("Loss on ignition", LOI por sus siglas en inglés). La LOI es una técnica muy conocida para determinar la cantidad de encolante en las fibras de vidrio. De preferencia, en el procedimiento de conformidad con la invención, se utiliza(n) hebra(s) que comprende(n) filamentos múltiples de vidrio continuos en los cuales se ha aplicado una composición encolante como dispersión acuosa.

La densidad de filamento de la hebra de filamentos múltiples de vidrio continua puede variar dentro de límites amplios. De preferencia, la hebra de filamentos múltiples continua puede tener desde 500 hasta 10,000 filamentos de vidrio/hebra y de manera más preferida desde 2,000 hasta 5,000 filamentos de vidrio/hebra, debido a la alta productividad. El diámetro de los filamentos de vidrio en la hebra de filamentos múltiples continua puede variar ampliamente. De preferencia, el diámetro de los filamentos de vidrio varía desde 5 hasta 50 micras, más preferentemente de 10 a 30 micras y más preferentemente aún de 15 a 25 micras. Los diámetros de los filamentos de vidrio fuera de estos intervalos tienden a dar como resultado un decremento de las propiedades mecánicas y/o una abrasión incrementada del equipo utilizado.

El procedimiento de la presente invención comprende un paso subsiguiente de aplicar desde 0.5 hasta 20% en masa de agente para impregnación a dicha por lo menos una hebra, para formar por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua impregnada, en el cual dicho agente para impregnación es no volátil, tiene un punto de fusión del agente para impregnación por lo menos aproximadamente 20 °C menor que el punto de fusión de la matriz termoplástica, tiene una viscosidad desde 2.5 hasta 100 cS a la temperatura de aplicación y es compatible con el polímero termoplástico que se va a reforzar.

De conformidad con la presente invención, el paso de aplicar el agente para impregnación específico tiene lugar después de desenrollar la hebra o hebras de filamentos múltiples continua(s) empaquetada(s) que contiene(n) la composición encolante, y en línea con el paso de aplicar un forro de polímero termoplástico alrededor de la hebra o hebras de filamentos múltiples de vidrio continua(s) impregnada(s). "En línea" significa que no se efectúan pasos intermedios, tal como por ejemplo almacenamiento o enfriamiento, entre el paso de aplicar el agente para impregnación y el paso de aplicar el forro de polímero termoplástico. En la práctica ambos pasos se pueden efectuar directamente uno después del otro, lo que significa por ejemplo que el agente para impregnación sigue teniendo sustancialmente la misma o similar temperatura y baja viscosidad que durante el paso de su aplicación.

Entre los pasos de desenrollar y de impregnar el haz de fibras de vidrio, se pueden aplicar opcionalmente pasos adicionales conocidos por el experto en la técnica, tal como precalentamiento de las fibras de vidrio o separación de los filamentos de vidrio tirando de la hebra a través de miembros de direccionamiento o trituradores de integridad. Sin embargo, es una ventaja del procedimiento de la presente invención que dichos pasos no sean necesarios para elaborar productos de buena calidad a alta velocidad.

El agente para impregnación utilizado en el procedimiento de conformidad con la presente invención es por lo menos un compuesto que sea compatible con el polímero termoplástico que se va a reforzar, habilitándolo para incrementar la dispersión de las fibras en la matriz de polímero termoplástico durante el procedimiento de moldeado.

La viscosidad del agente para impregnación debe ser menor de 100 cS, de preferencia menor de 75 cS y más preferentemente aún menor de 25 cS a la temperatura de aplicación. La viscosidad del agente para impregnación debe ser mayor de 2.5 cS, de preferencia mayor de 5 cS, y más preferido aún mayor de 7 cS a la temperatura de aplicación. Un agente para impregnación que tenga una viscosidad mayor de 100 cS es difícil de aplicar a la hebra de filamentos múltiples de vidrio continua. Es necesaria una viscosidad baja para obtener una buena humectabilidad de las fibras, pero un agente para impregnación que tenga una viscosidad menor de 2.5 cS es difícil de manejar, por ejemplo, es difícil controlar la cantidad que se va a aplicar; y el agente para impregnación se puede volver volátil. Sin desear estar limitado a ninguna teoría, los inventores creen que la impregnación de las hebras de filamentos múltiples de vidrio continua, sin separación o dispersión de los filamentos individuales, mediante el agente para impregnación es controlada principalmente por fuerzas capilares.

El punto de fusión del agente para impregnación es por lo menos aproximadamente 20 °C menor que el punto de fusión de la matriz termoplástica. Sin desear estar limitado a ninguna teoría, los inventores creen que esta diferencia en los puntos de fusión, y por lo tanto en los puntos de solidificación o cristalización, promueve la impregnación de la fibra también después de aplicar el forro termoplástico y de enfriar la hebra forrada, y la dispersión de la fibra durante el

moldeo subsiguiente. De preferencia, el agente para impregnación tiene un punto de fusión por lo menos 25 o 30 °C por debajo del punto de fusión de la matriz termoplástica. Por ejemplo, cuando la matriz de polímero termoplástico es polipropileno que tiene un punto de fusión de aproximadamente 160 °C, el punto de fusión del agente para impregnación debe ser como máximo de aproximadamente 140 °C.

5 La temperatura de aplicación se elige de modo tal que se obtenga el intervalo de viscosidad deseado, y de preferencia es menor que la temperatura de auto-ignición del agente para impregnación. Por ejemplo, cuando la matriz es polipropileno, la temperatura de aplicación del agente para impregnación puede ser de 15 a 200 °C.

10 La cantidad de agente para impregnación aplicado a la hebra de filamentos múltiples de vidrio depende de la matriz termoplástica, del tamaño (diámetro) de los filamentos que forman la hebra continua, y del tipo de encolante que está sobre la superficie de las fibras. De conformidad con la presente invención, la cantidad de agente para impregnación aplicado a la fibra continua de filamentos múltiples de vidrio debe ser mayor de 0.5% en masa, de preferencia es mayor de 2% en masa, más preferentemente aún mayor de 4% en masa y de manera incluso más preferida mayor de 6% en masa; pero debe ser menor de 20% en masa, de preferencia es menor de 18% en masa, más preferentemente menor de 15% en masa y de manera incluso más preferida menor de 12% en masa. Es necesaria una cierta cantidad mínima de agente para impregnación para ayudar a la dispersión homogénea de las fibras de vidrio en la matriz de polímero termoplástico durante el moldeo, pero 20 la cantidad no debe ser muy alta, debido a que un exceso del agente puede dar como resultado un decremento de las propiedades mecánicas de los artículos moldeados. Se encontró que mientras más baja sea la viscosidad, menor es la cantidad de agente para impregnación que se puede aplicar. Por ejemplo, en caso de que la matriz termoplástica sea homopolímero de polipropileno con un índice de fusión MFI de 25 a 65 g/10 min (230 °C/2.16 kg) y que los filamentos de vidrio largos de refuerzo tengan un diámetro de 19 micras, el agente para impregnación de preferencia se aplica a la hebra de filamentos múltiples en una cantidad de 2 a 10% en masa.

25 De conformidad con la presente invención, el agente para impregnación debe ser compatible con el polímero termoplástico que se va a reforzar, e incluso puede ser soluble en dicho polímero. El experto en la técnica puede seleccionar combinaciones apropiadas tomando como base el conocimiento general, y también puede encontrar dichas combinaciones en la técnica. Los ejemplos apropiados de agentes para impregnación incluyen compuestos de masa molar baja, por ejemplo poliuretanos de masa molecular baja u oligoméricos, poliésteres tales como poliésteres insaturados, policaprolactonas, tereftalato de polietileno, poli(alfaolefinas), tales como polietilenos y polipropilenos altamente ramificados, poliamidas, tales como nylons, y otras resinas de hidrocarburo. Como regla general, una matriz de polímero termoplástico polar requiere el uso de un agente para impregnación que contenga grupos funcionales polares; una matriz de polímero no polar implica utilizar un agente para impregnación que tenga carácter no polar, respectivamente.

35 Por ejemplo, para reforzar una poliamida o poliéster, el agente para impregnación puede comprender poliuretanos o poliésteres de bajo peso molecular, tal como una policaprolactona. Para reforzar polipropilenos, el agente para impregnación puede comprender poli(alfa-olefinas) altamente ramificadas, tales como ceras de polietileno, polipropilenos de bajo peso molecular modificados, aceites minerales, tales como parafina o silicio y cualesquiera mezclas de estos compuestos. De preferencia, el agente para impregnación comprende una poli(alfa-olefina) altamente ramificada y, de manera más preferida, el agente para impregnación es una cera de polietileno altamente ramificado, en caso que el polímero termoplástico que se va a reforzar sea polipropileno; la cera se mezcla opcionalmente con, por ejemplo, 10 a 80, de preferencia 20-70% en masa de un aceite o cera de hidrocarburo tal como un aceite de parafina para alcanzar el nivel de viscosidad deseado.

45 De conformidad con la presente invención, el agente para impregnación es no volátil, y sustancialmente libre de solvente. Ser no volátil significa que el agente para impregnación no se evapora bajo las condiciones de aplicación y procesamiento aplicadas; es decir, éste tiene un punto o intervalo de ebullición más alto que dichas temperaturas de procesamiento. En el contexto de la presente solicitud, "sustancialmente libre de solvente" significa que el agente para impregnación contiene menos de 10% en masa de solvente, de preferencia menos de 5% en masa de solvente. De manera más preferida, el agente para impregnación no contiene ningún solvente orgánico.

50 El agente para impregnación también se puede mezclar con otros aditivos conocidos en la técnica. Los ejemplos apropiados incluyen lubricantes; agentes antiestáticos; estabilizadores para UV; plastificantes; agentes tensoactivos; agentes para nucleación; antioxidantes; pigmentos; colorantes; y promotores de adhesión, tal como un polipropileno modificado que tenga grupos reactivos modificados con maleato; y cualesquiera combinaciones de los mismos, con la condición que la viscosidad permanezca dentro del intervalo deseado.

60 Se puede utilizar cualquier método conocido en la técnica para aplicar el agente para impregnación líquido a la hebra de filamentos múltiples de vidrio continua. Los métodos apropiados para aplicar el agente para impregnación a las hebras de filamentos múltiples continuas incluyen aplicadores que tengan bandas, rodillos y aplicadores de material fundido caliente. Dichos métodos se describen por ejemplo en los documentos EP 0921919 B1 y EP 0994978 B1, en el documento EP 039750581 y las referencias citadas en los mismos. El método utilizado debe permitir la aplicación de una cantidad constante de agente para impregnación a la hebra de filamentos múltiples continua.

65 El paso subsiguiente del procedimiento de conformidad con la invención es aplicar un forro de polímero termoplástico

alrededor de la hebra de filamentos múltiples de vidrio continua impregnada para formar una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua forrada.

5 Como se sabe a partir de la técnica, se puede aplicar un forro alrededor de una hebra de vidrio continua por varias razones, por ejemplo para proteger la hebra contra los elementos externos, para reforzar la hebra y para proveer un material particular sobre la hebra para el procesamiento subsiguiente como artículos moldeados. Los ejemplos apropiados de polímeros termoplásticos generalmente utilizados en el procedimiento de forrado incluyen poliamidas, tales como poliamida 6, poliamida 66 o poliamida 46; poliolefinas tales como polipropilenos y polietilenos; poliésteres tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno; policarbonatos; sulfuro de polifenileno; poliuretanos; también cualquier tipo de mezclas y compuestos de polímero y cualesquiera combinaciones de los mismos. De manera más particular, se pueden utilizar polipropileno, tereftalato de polibutileno y poliamida 6. De preferencia, el polímero termoplástico utilizado en el procedimiento de forrado es un polipropileno cristalino, tal como un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio o un denominado copolímero heterofásico de propileno y etileno y/u otra alfa-olefina.

15 El polímero termoplástico también puede contener uno o más aditivos usuales, tales como estabilizadores, auxiliares de procesamiento, modificadores de impacto, retardantes de llamas, depuradores de ácido, materiales de relleno inorgánicos, colorantes o componentes que también incrementen las propiedades del compuesto reforzado, tal como compuestos que incrementen la unión interfacial entre el polímero y los filamentos de vidrio. Un ejemplo de estos últimos compuestos es una poliolefina funcionalizada, tal como un polipropileno modificado con maleato, en caso de que el termoplástico sea un polipropileno.

25 En la presente invención se puede utilizar cualquier método conocido en la técnica para aplicar un forro de polímero termoplástico alrededor de la hebra de filamentos múltiples continua. El procedimiento de forrado o revestimiento de alambre típicamente implica la aplicación de una capa de polímero sobre la superficie exterior de la hebra de vidrio continua a medida que ésta pasa a través del material fundido polimérico en un dado. Los documentos EP 092191981 y EP 0994978 B1 describen un método de forrado o revestimiento de alambre típico.

30 De conformidad con la presente invención, las hebras de filamentos múltiples continuas forradas resultantes comprenden un núcleo con una cierta hebra de filamentos múltiples de vidrio impregnada y un forro que comprende un polímero termoplástico.

35 El procedimiento de la invención también puede comprender un paso en el cual las hebras de filamentos múltiples de vidrio continuas forradas se cortan o trocean como comprimidos o gránulos de fibra larga de longitud deseada, apropiados para el procesamiento adicional como artículos (semi)-terminados. En la presente invención se puede utilizar cualquier método apropiado conocido en la técnica, tal como el uso de los dispositivos mencionados en el documento EP 0994978 B1. La longitud de las fibras de vidrio en los comprimidos o gránulos típicamente es sustancialmente la misma que la longitud del comprimido o gránulos, y puede variar desde 2 hasta 50 mm, de preferencia desde 5 hasta 30 mm, más preferentemente desde 6 hasta 20 y de manera más preferida aún desde 10 hasta 15 mm. La cantidad de fibras de vidrio en los comprimidos o gránulos obtenidos con el procedimiento de conformidad con la invención puede variar entre 5 y 90% en masa, tomando como base la masa total de la composición, de preferencia entre 20 y 65% en masa, dependiendo de las propiedades deseadas y del uso final.

45 El procedimiento de conformidad con la presente invención puede comprender un paso adicional de moldear la composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga con forma de comprimido como artículos (semi)-terminados. Los ejemplos apropiados de procedimientos de moldeo incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión y moldeo por compresión y extrusión. El moldeo por inyección se utiliza ampliamente para producir artículos tales como partes exteriores automotrices tales como defensas, partes interiores automotrices tales como paneles de instrumentos, o partes automotrices bajo el toldo. La extrusión se utiliza ampliamente para producir artículos tales como varillas, láminas y tubos. La longitud del vidrio en el artículo moldeado obtenido con el procedimiento de conformidad con la invención puede variar en un límite amplio, dependiendo de, por ejemplo, las técnicas de procesamiento y la longitud de partida de la fibra de vidrio, y para adaptarse a aplicaciones particulares, por ejemplo la longitud puede variar entre 0.5 y 25 mm. De preferencia, la longitud promedio de la fibra de vidrio es de por lo menos 1 mm, más preferentemente por lo menos 2 mm.

55 La invención también se refiere a artículos moldeados, elaborados a partir de la composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga como la obtenida con el procedimiento de conformidad con la invención.

Ejemplos

60 A continuación se describe adicionalmente la invención con referencia a los siguientes experimentos no limitativos.

Métodos

65 Se preparan composiciones de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga y después se cortan como gránulos; la determinación subsiguiente de propiedades tales como resistencia isotrópica, módulo isotrópico e impacto de dardo en caída se efectúa en especímenes moldeados por inyección.

ES 2 376 076 T3

5 El moldeo por inyección de placas para conteo de manchas Blancas se efectúa en una máquina Stork ST300 con un molde que tiene dimensiones de 510 x 310 x 2 mm. El conteo de manchas Blancas se basa en la observación visual de la cantidad de haces de filamentos dispersos en forma insuficiente contra el fondo negro, como un promedio de 15 placas. Se considera que una placa moldeada que tiene una cuenta promedio de como máximo 5 manchas Blancas generalmente representa un artículo con buena apariencia.

10 El moldeo por inyección de muestras para medir la resistencia isotrópica y módulo isotrópico se efectúa en una máquina Stork ST300 utilizando un molde con dimensiones de 270 x 310 x 3 mm. Los tipos de espécimen como los definidos por ISO 527/1B se maquinan a partir de placas obtenidas o cortadas mediante chorro de agua, teniendo cuidado de obtener orillas de muestra lisas.

15 El análisis traccional se efectúa de conformidad con ISO527/4. La velocidad de la prueba para determinar el módulo E y la resistencia a la tracción es de 5 mm/min. Se analizan por lo menos 6 especímenes por orientación (0°, 45° y 90°). Los métodos de prueba y de cálculo aplicados son descritos por J. Reichhold, A. Ruegg y W. Schijve en Internationale AVK-Tagung, Stuttgart, 5-6 de noviembre de 2007, "Long Fibre Thermoplastic Materials (LFT) - Material properties properly characterised" All, 119-138.

20 La determinación de la resistencia al impacto con dardo en caída (FDI por sus siglas en inglés) se efectúa de conformidad con ISO 6603-A3, en la cual el dardo tiene un diámetro de 20 mm y una punta hemisférica; la masa total del dardo más el peso adicional es de 22.63 kilogramos; el dardo se deja caer a una altura de 1 metro, y las muestras tienen un espesor de 3.2 milímetros y no están sujetadas.

25 La determinación de la resistencia al impacto de Charpy se efectúa de conformidad con ISO179/1 (con entallado y por orillas). Las muestras para análisis, como se define por ISO 179, se maquinan o cortan mediante chorro de agua a partir de placas moldeadas por inyección (270 x 310 x 3 mm), teniendo cuidado de obtener orillas de muestra lisas.

La viscosidad del agente para impregnación se mide de conformidad con ISO3104.

30 Ejemplos 1-5

Se producen varias composiciones de polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga, que comprenden 30% en masa de fibras de vidrio y cantidades diferentes de agente para impregnación (LOI) utilizando homopolímero de propileno SABIO@ PP579S con un MFI de 45 g/10 min (230 °C/2.16 kg) como la matriz de polímero. La matriz de polímero también comprende 1% en masa de un lote maestro de negro de carbón al 40% en masa, 1% en masa de un polipropileno funcionalizado, y estabilizadores.

40 Las fibras de vidrio utilizadas son mecha SE4121 3000 Tex, de tipo 30 estándar, suministrada por Owens Corning como un paquete de mecha, que tiene un diámetro de filamento de 19 micras y contiene una composición encolante que contiene aminosilano aplicada como dispersión acuosa. Se utiliza una mezcla de 30% en masa de Vybar 260 (polímero hiper-ramificado, suministrado por Baker Petrolite) y 70% en masa de aceite Paralux (parafina, suministrada por Chevron) como agente para impregnación. El agente para impregnación se funde, se mezcla a una temperatura de 160 °C y se aplica a las hebras de filamentos múltiples de vidrio continuas después de desenrollar del paquete, utilizando un aplicador. La viscosidad medida del agente a esta temperatura es de aproximadamente 15 cS. Este nivel de viscosidad parece ser muy bajo para permitir una medición de MFI estándar para poliolefinas. La cantidad de agente para impregnación en las fibras de vidrio se determina mediante un método de LOI (pérdida por calcinación), en el cual una cantidad de aproximadamente 5 gramos de fibras de vidrio impregnadas se calienta durante 15 minutos a 525 °C en un horno; y la LOI se calcula como [(masa después de calentar x 100)/masa antes de calentar].

50 El paso de forrado se efectúa directamente en línea después del paso de impregnación, utilizando un extrusor de tornillos gemelos de 75 mm (fabricado por Berstorff, la relación L/D del tornillo es de 34), a una temperatura de aproximadamente 250 °C, el cual suministra el material de matriz de polipropileno fundido a una troqueladora de revestimiento de alambre con cabeza de extrusor que tiene un agujero de troquelado de 2.8 mm. La velocidad de línea para impregnar y forrar es de 250 m/min. La hebra forrada se corta como comprimidos de 12 mm de longitud. La producción se desarrolla uniformemente y estable durante por lo menos 8 horas; no se observa pelusa de vidrio o atascamiento de los miembros para direccionamiento del vidrio. En el contenedor que contiene los comprimidos, no se encuentran fibras de vidrio sueltas, lo que significa que todo el vidrio se impregnó y se forró de forma efectiva. En la pasada en la cual se aplica 10% en masa de agente para impregnación se pudo incrementar la velocidad de línea hasta casi 300 m/min sin ningún problema.

60 Los resultados se proporcionan en la tabla 1.

Experimento comparativo 6

65 Este experimento se efectúa en forma similar a la de los ejemplos 1-5, pero en este caso se prepara una composición de polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga al 30% en masa utilizando fibras de vidrio Performax® 507 (suministradas por Owens Corning; que tienen un diámetro de filamento de 19 micras y que contienen 7% en masa de

componentes encolantes); y no se aplica agente para impregnación. Este experimento representa el procedimiento como se describe en el documento EP 0921919 B1. Se observa que el desenrollado de la mecha es irregular a veces, las hebras se adhieren entre sí, y se encontró que los miembros para direccionamiento de las fibras hacia la unidad de revestimiento de alambre se vuelven grasientos y recogen polvo y fragmentos de fibra de vidrio. También se observa rompimiento de los filamentos de vidrio, que da como resultado grupos de filamentos rizados salientes (pelusa) en la hebra antes del paso de forrado. Los resultados de las pruebas se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

	LOI (%casa)	Manchas Blancas (número)	Resistencia Isotrópica (MPa)	I-'bid° Isotrópico (MPa)	Charpy o° (b1.7¿)	Charpy 45' (kJ/n1 ²)	Charpy 90° (whrh)	FDI (JAnn)	EDI F.,...), (N)
Ej 1	6	8.1	66.5	4113	10.6	12.6	11.5	4.3	2002
Ej 2	7	6.6	66.2	4088	10.4	12.1	12.9	4.4	1982
Ej 3	8	5.3	65.2	4041	10.0	12.3	12.0	4.6	1940
Ej 4	9	3.9	64.1	3967	11.0	13.3	12.2	4.0	1921
Ej 5	10	2.3	64.4	4017	11.0	12.8	12.0	4.6	1869
EC 6	7	4.5	62.3	4120	8.78	10.4	8.89	3.7	1777

10

Ejemplos 7-9

De forma análoga a la de los ejemplos 1-5, se elaboran composiciones de polipropileno reforzado con fibras de vidrio largas al 30% en masa, pero en este caso se utilizan mechas de fibra de vidrio SE4121 2400 Tex de tipo 30 estándar que contienen filamentos de 17 micras de diámetro. Los resultados se muestran en la Tabla 2, e indican que un diámetro más pequeño de filamento tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas, pero que es necesario más agente para impregnación para la dispersión óptima de las fibras (posiblemente relacionado con un área de superficie más grande del vidrio).

Ejemplo 10

Se repite el ejemplo 3, pero en este caso se utiliza una composición de polipropileno basada en copolímero para impacto de polipropileno SABIC® PP513MNK10, con un MFI de 70 g/10 min (230 °C/2.16 kg), como la matriz de polímero. Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican que el copolímero de propileno da como resultado una mejor dispersión de la fibra, pero una resistencia mecánica y rigidez un poco más bajas en comparación con una matriz de homopolímero.

Experimento comparativo 11

De forma análoga a la del ejemplo 10, se elabora una composición termoplástica reforzada con fibra de vidrio larga al 30% en masa, pero en este caso basada en fibras de vidrio Performax® 507, de conformidad con el procedimiento del documento EP 0921919 B1. Los resultados se muestran en la Tabla 2. En comparación con el ejemplo 10, el procedimiento se desarrolla de forma menos estable (pelusa y atascamiento) y también se encuentra que las propiedades mecánicas son más bajas.

35

Tabla 2

	LOI (% en masa)	Manchas Blancas (número)	Resistencia Isotrópica (MPa)	Módulo Isotrópico (MPa)	FDI (J/mm)	FDI Frn. (N)
Ej 7	6	15.2	68.1	4239	4.3	1969
Ej 8	7	10.1	66.9	4195	4.2	1937
Ej 9	8	9	66.3	4162	4.1	1883
Ej 10	8	1.3	55.4	3658	4.6	2085
EC 11	7	1	51.0	3705	4.0	1850

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para producir una composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga, el cual comprende los pasos subsiguientes de:
- 5 a) desenrollar de un paquete por lo menos una hebra de filamentos múltiples de vidrio continua que contiene como máximo 2% en masa de una composición encolante;
- b) aplicar desde 0.5 hasta 20% en masa de un agente para impregnación a dicha hebra de filamentos múltiples de vidrio continua para formar una hebra de filamentos múltiples continua impregnada;
- 10 c) aplicar un forro de polímero termoplástico alrededor de la hebra de filamentos múltiples continua impregnada para formar una hebra de filamentos múltiples continua forrada;
- caracterizado por que el agente para impregnación es no volátil, tiene un punto de fusión por lo menos 20 °C por debajo del punto de fusión de la matriz termoplástica, tiene una viscosidad desde 2.5 hasta 100 cS a la temperatura de aplicación y es compatible con el polímero termoplástico que se va a reforzar.
- 15 2.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, que comprende además el paso de cortar la hebra de filamentos múltiples continua impregnada como comprimidos.
- 3.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polímero termoplástico es un polipropileno y el agente para impregnación comprende una poli(alfa-olefina) altamente ramificada.
- 20 4.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado por que la poli(alfa-olefina) altamente ramificada es una cera de polietileno.
- 5.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que la cantidad de agente para impregnación es desde 2 hasta 10% en masa.
- 25 6.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que la composición encolante se aplica como una dispersión acuosa y comprende un compuesto de aminosilano.
- 30 7.- El procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende además el paso de moldear la composición de polímero termoplástico reforzado con fibra de vidrio larga como artículos (semi)terminados.