

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 614**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07871011 .8**

96 Fecha de presentación: **26.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121813**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Artículos y métodos de concentrado de fibra termoplástica**

30 Prioridad:
15.02.2007 US 890002 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Bachtobelstrasse 3
8810 Horgen , CH

72 Inventor/es:
VAN POUCKE, JEROEN y
ENGELN, HERBERT

74 Agente/Representante:
PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 390 614 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

Artículos y métodos de concentrado de fibra termoplástica

5 Reivindicación de beneficio de fecha de presentación

La presente solicitud reivindica el beneficio de la fecha de presentación de la solicitud de EE.UU. de número de serie 60/890.002, presentada el 15 de febrero de 2007.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a artículos termoplásticos reforzados con fibra mejorados, y específicamente a artículos termoplásticos preparados a partir de un concentrado de fibra.

15 Antecedentes de la invención

El uso de termoplásticos rellenos o reforzados continúa atrayendo la atención para uso en diversas aplicaciones. Una cuestión técnica a la que se enfrenta la técnica (por ejemplo, para uso en la industria del automóvil u otras aplicaciones) es la necesidad de proporcionar dispersiones sustancialmente uniformes. La técnica ha estado investigando aproximaciones alternativas para la fabricación de plásticos de alta integridad, particularmente aquellos en los que se incluye una fase de fibra de vidrio.

Ejemplos de esfuerzos para mejorar las dispersiones de fibras incluyen, sin limitación, la patente de EE.UU. nº 6.756.429 B2, Webster, "Method for improving Fiber Dispersion and Orientation in Let-Downs of Long Fiber Reinforced Composites" (cedida a Clariant). Esta patente ilustra matrices de poliamida que incorporan modificadores.

La solicitud de patente europea nº EP 1364760 A1, "Emission-Reduced Articles from Long Fiber Reinforced Polypropylene" (cedida a Borealis), enseña gránulos que contienen fibras de vidrio revestidas en primer lugar con un polipropileno fundido, y luego revestidas subsiguientemente con un segundo polipropileno.

La patente publicada de EE.UU. nº 7.045.202, "Long Glass Fiber Filled Reinforced Resin Material for Molding, Method for Molding Molded Article, and Molded Article Molded by the Method" (Mazda Motor Corp.), aborda un concentrado madre que tiene una matriz de polipropileno y que incluye polipropileno injertado y fibras de vidrio. Véase también la solicitud publicada de patente de EE.UU. US 20020052440 A1, "Long Glass Fiber Filler Reinforced Resin Material for Molding, Injection-Molded Article Molded by Injection-Molding the Resin Material, and Method for Molding the Resin Material" (Mazda Motor Corp.).

La solicitud de patente europea nº EP 0663418 A1, "Mixture of Long Glass Fiber-Reinforced Polypropylene and Polypropylene Resin and Molding Formed Therefrom" (Kawasaki Steel Corp.), aborda una mezcla que incluye fibras de vidrio acopladas con polipropileno injertado.

A pesar de los esfuerzos hechos hasta ahora, sigue habiendo necesidad de sistemas mejorados para fabricar artículos termoplásticos reforzados con fibra, y particularmente artículos que exhiban buenas características de dispersión, tales que se evite la formación de aglomerados de fibras, y particularmente los aglomerados de fibras que entorpecen otras etapas del proceso de fabricación (por ejemplo, ranurado por láser).

También sigue habiendo necesidad de materiales de partida mejorados que contengan fibra, que permanezcan sustancialmente intactos durante las etapas de manejo y procesado en seco con antelación a las etapas de fusión.

Sumario de la invención

La presente invención satisface una o más de las necesidades anteriores proporcionando un concentrado fibroso mejorado, y particularmente un concentrado de fibra de vidrio larga (por ejemplo, con una longitud media mayor de 5 mm, y más específicamente mayor de 10 mm), en el que la fase fibrosa está presente en una matriz polimérica en una cantidad de al menos 20 por ciento en peso y más preferiblemente mayor de 50 por ciento en peso (por ejemplo, 50 a 75 por ciento en peso, tal como 60 por ciento en peso). La invención parte del reconocimiento de que se pueden alcanzar propiedades únicas mediante la fabricación y uso de un material concentrado de partida que incluye una primera fase de refuerzo (por ejemplo, una fase de refuerzo orgánica y/o inorgánica, tal como la que incluye fibras que tienen una longitud media mayor de 5 o incluso 10 mm, fase que puede estar alineada axialmente en general, orientada aleatoriamente o como una combinación de las mismas); y una fase polimérica que incluye un primer polímero (por ejemplo, una poliolefina tal como polipropileno) presente en una cantidad de 50 por ciento en peso o mayor de la fase polimérica y que tiene un primer caudal en estado fundido, y un segundo polímero (por ejemplo, una poliolefina tal como polipropileno) presente en una cantidad de menos de 50 por ciento en peso de la fase polimérica, y que tiene un segundo caudal en estado fundido que es mayor que el primer caudal en estado fundido, en las que el material concentrado de partida comprende un agente de acoplamiento de polipropileno

inertado con anhídrido maleico y está en forma de bolitas, cilindros u otros gránulos individuales.

La presente invención también considera métodos para fabricar los concentrados, artículos que se fabrican a partir de los concentrados, kits que incluyen el concentrado y métodos para fabricar los artículos.

5 Los concentrados de este documento ofrecen una o más características deseables, tales como atractivas y eficientes características de humectación de las fibras, características de dispersión de fibras, o propiedades mecánicas. También es posible que los concentrados exhiban una tasa de rotura de fibras relativamente baja durante la fabricación y/o manejo del concentrado. Se piensa que los artículos que se fabrican con el concentrado
10 exhiben una incidencia relativamente baja de formación de aglomerados de fibras, en caso de que exista, generando también con ello una probabilidad reducida de virutas de material como resultado del ranurado (ranurado por láser) u otras etapas de proceso. También son potencialmente alcanzables otros beneficios, tales como la capacidad para reducir la cantidad de polipropileno craqueado por peróxido como material de partida para plásticos a base de polipropileno, y por tanto un potencial para reducción de emisiones u otros gases o vapores indeseados.

15 Descripción de los dibujos

La figura 1 es una micrografía de rayos X que ilustra la microestructura esperada de un plástico reforzado con fibra de vidrio relativamente larga, fuera de las enseñanzas de este documento.

20 La figura 2 es una micrografía de rayos X que ilustra la microestructura esperada de un plástico reforzado con fibra de vidrio relativamente larga según las enseñanzas de este documento.

25 Descripción detallada

Salvo que se especifique otra cosa, los porcentajes en este documento se expresan en porcentaje en peso, y los caudales en estado fundido en este documento son a 230°C / 2,16 kg, por ISO 1133, y se expresan como g/10 minutos.

30 En general, la presente invención se dirige a plásticos reforzados, y específicamente a termoplásticos reforzados con fibra. La presente invención considera un concentrado fibroso mejorado útil para preparar plásticos reforzados de este tipo, y particularmente un concentrado de fibra de vidrio relativamente larga, en el que la fase fibrosa está presente en una cantidad de al menos 20 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor de 50 por ciento en peso (por ejemplo, 50 a 75 por ciento en peso, tal como 60 por ciento en peso). Unas propiedades únicas son alcanzables mediante la fabricación y uso de un material concentrado de partida que incluye una primera fase de refuerzo (por ejemplo, una fase de refuerzo orgánica y/o inorgánica, tal como la que incluye fibras que tienen una longitud media mayor de 5 mm, y más específicamente mayor de 10 mm, fase que puede estar alineada axialmente en general, orientada aleatoriamente o en una combinación de las mismas); y una fase polimérica que incluye una primera poliolefina presente en una cantidad de 50 por ciento en peso o mayor (por ejemplo al menos 65 por ciento en peso, tal como 75 a 90 por ciento en peso) de los polímeros en la fase polimérica y que tiene un primer caudal en estado fundido, y una segunda poliolefina presente en una cantidad de menos de 50 por ciento en peso (por ejemplo por debajo de 35 por ciento en peso, tal como 10 a 25 por ciento en peso) de los polímeros en la fase polimérica, y que tiene un segundo caudal en estado fundido que es mayor que el primer caudal en estado fundido.

45 En una ilustración particular de la invención, las fibras pueden ser orgánicas, inorgánicas o de ambas, y específicamente las fibras son relativamente largas (por ejemplo de una longitud media mayor de 5 mm o más específicamente mayor de 10 mm). Una fibra preferida es una fibra de vidrio, que puede estar revestida, o no revestida a lo largo de sustancialmente toda ella, o al menos en una porción de la longitud de la fibra. La invención no se limita a fibras de vidrio relativamente largas, y se pueden incluir fibras de otras longitudes, otros materiales o de ambos, que pueden estar en forma de partículas. Por ejemplo, las fibras pueden incluir una o más de cerámica, carbón, grafito, polímero (por ejemplo aramida), metal, fibra natural (por ejemplo cáñamo, yute, sisal) o cualquier combinación de las mismas. Así, las fibras pueden ser generalmente orgánicas, generalmente inorgánicas, o combinación de ambas.

55 Ejemplos de longitudes medias de fibras en el material concentrado de partida oscilan desde más de 5 mm, y más específicamente más de aproximadamente 10 mm, por ejemplo de 5 a 50 mm, o más específicamente mayores de 10 mm hasta 30 mm de longitud (por ejemplo 11 mm a 25 mm). Preferiblemente, al menos 50 por ciento en peso de las fibras serán más largas de 10 mm, y más preferiblemente al menos 65 (o incluso 75) por ciento en peso de las fibras serán más largas de 10 mm. Los diámetros de las fibras oscilarán típicamente de 3 a 100 micrómetros, y más específicamente 5 a 25 micrómetros (por ejemplo aproximadamente 17 micrómetros). Se apreciará que en las partículas finales resultantes (por ejemplo, en moldeado post-inyección), las longitudes de fibras se pueden reducir con relación a la longitud de la fibra inicial. Así, las anteriores longitudes se refieren generalmente a longitudes de fibras según existirían en el material concentrado de partida. En los artículos finales, la longitud de fibra media resultante será típicamente 20 a 80% de la longitud inicial y más específicamente 40 a 70% de la longitud inicial. Así, por ejemplo, cuando las longitudes medias de fibras son aproximadamente 11 mm en el material concentrado de partida, en un artículo moldeado por inyección que emplea el material concentrado de partida, la longitud de fibra
65

media será 2 a 9 mm, y más preferiblemente 5 a 8 mm, y todavía más preferiblemente 6 a 7 mm.

Una aproximación es emplear fibras que estén pretratadas o estén modificadas de alguna otra manera para mejorar una o más de sus características. Por ejemplo, una aproximación es revestir las fibras con un agente químico (por ejemplo, un agente de acoplamiento, un modificador de propiedad superficial, un estabilizador u otro agente adecuado). A modo de ejemplo específico, las fibras se pueden tratar con un agente de apresto para mejorar físicamente y/o químicamente la tenacidad de la adhesión subsiguiente con una matriz polimérica, para proteger la superficie de las fibras del daño a para ambos fines. El apresto incluirá típicamente un adecuado agente formador de película, agente de acoplamiento (por ejemplo silano tal como un alcoxisilano), y opcionalmente un lubricante u otro agente. Puede que sea posible incluir al menos durante parte del apresto un agente de acoplamiento a base de polipropileno (por ejemplo, incluyendo un agente de acoplamiento de polipropileno injertado con anhídrido maleico).

Se pueden proporcionar fibras como fibras individuales, por ejemplo, fibras troceadas y/o continuas, que están orientadas aleatoriamente unas con relación a otras, que están alineadas axialmente unas con relación a otras, tejidas o en cualquier combinación de las mismas, y que se pueden dispersar a continuación en la matriz polimérica. También se considera que las fibras se proporcionarán en un manojo, en el que las fibras se alinean axialmente en general. Una aproximación específica en este documento considera proporcionar una longitud continua de un manojo de fibras que se impregna con la fase polimérica y se corta a continuación. De esta manera, los materiales impregnados resultantes (por ejemplo, el material concentrado de partida de este documento) pueden tener fibras que comparten en general una orientación axial común. Sin embargo, la invención no se limita con esto, y es posible que el material concentrado de partida pueda incluir fibras orientadas aleatoriamente, una o más porciones de orientación ordenada o alineada, un entramado de fibras, un devanado de fibras, o cualquier combinación de los mismos.

Un ejemplo de una fibra adecuada es un manojo de mechales de fibra de vidrio-E, que tiene por ejemplo, una longitud generalmente continua, tal como la que está disponible comercialmente en PPG FiberGlass Europe con la denominación TufRov® 4599. Se pueden emplear tipos de vidrio que no son vidrio-E, o además de ellos, tales como vidrio-S, vidrio-T, vidrio-AR, vidrio-C, vidrio-R o de otro tipo.

En general, la invención de este documento considera la fabricación de un artículo conformado, de acuerdo con la cual, se combinan al menos un material de partida y más específicamente al menos dos materiales de partida (por ejemplo el material concentrado de partida de este documento y un polímero diluyente), mientras están en estado reblandecido o fundido, y luego se introducen en una cavidad de una herramienta para formar un artículo conformado dentro de la cavidad de la herramienta. Deseablemente, la fase de refuerzo se introduce en la cavidad de la herramienta como parte de al menos uno de los materiales de partida. Por ejemplo, se introduce como un material concentrado de partida. Típicamente el concentrado de partida tendrá una concentración relativamente alta de la fase de refuerzo, que se diluirá a continuación en el artículo final por la presencia de al menos un material polimérico diluyente, de tal manera que se forma un material resultante que incluye una concentración de fase de refuerzo de 5 a 50 por ciento en peso, y más específicamente 20 por ciento en peso a 40 por ciento en peso (por ejemplo 20 por ciento en peso, 30 por ciento en peso, o incluso 40 por ciento en peso). Este último material polimérico diluyente se introduce junto con el material de partida, tal como mezclando el material de partida polimérico diluyente con el material concentrado de partida, preferiblemente antes o durante una etapa de introducción de los materiales en la cavidad de la herramienta. Sin limitación, el material concentrado de partida se puede mezclar en seco con el material de partida polimérico diluyente y la mezcla resultante se puede calentar para reblandecer o fundir las fases poliméricas; el material concentrado de partida se puede mezclar con el material de partida polimérico diluyente y simultáneamente se puede calentar para reblandecer o fundir las fases poliméricas o una combinación de las mismas. El material reblandecido o fundido se introduce en la cavidad de la herramienta para conformarlo y se solidifica o se endurece de alguna otra manera.

El material concentrado de partida de este documento puede tener cualquier tamaño y forma adecuados. En general, puede ser alargado, (por ejemplo una varilla), granular, de forma sustancialmente simétrica aproximadamente al menos en un eje, de forma sustancialmente asimétrica aproximadamente al menos en un eje, sustancialmente sólido, poroso, o en cualquier combinación de estas opciones. Las partículas individuales del material concentrado de partida puede tener su dimensión mayor (por ejemplo, longitud, diámetro, altura, anchura o grosor), de 5 mm o mayor, más específicamente 8 mm o mayor, y todavía más específicamente 10 mm o más larga. Por ejemplo, se considera que la dimensión mayor sea igual o exceda a la longitud media de las fibras de la fase de refuerzo en el material concentrado de partida. Asimismo, son posibles también tamaños más pequeños.

Además de la fase de refuerzo, dentro del material concentrado de partida (o posiblemente externo al material concentrado de partida, pero combinado con el mismo antes de mezclar con cualquier material polimérico diluyente) habrá al menos un primer material polimérico, particularmente un material polimérico termoplástico, y preferiblemente una combinación de al menos unos materiales termoplásticos primero y segundo. Aunque la invención se describe en este documento con referencia específica a ciertos polímeros poliolefinicos, no se limita con ello. Por ejemplo, aunque las realizaciones en este documento enseñan el uso de un material polimérico (homopolímero, copolímero, mezcla u otra combinación) que incluye polipropileno, se pueden emplear otros

polímeros, tales como polietilenos, poliamidas, policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, o cualquier combinación de los mismos.

5 Una aproximación particular preferida es emplear una cantidad del primer material polimérico que es más de la cantidad del segundo material polimérico. Por ejemplo, es posible usar como primer material polimérico de la fase polimérica en el material concentrado de partida una cantidad mayoritaria de un primer polímero (por ejemplo, una poliolefina tal como polipropileno) que tiene un primer caudal en estado fundido, y emplear también con la misma tal como polipropileno) que tiene un segundo caudal en estado fundido que es mayor que el primer caudal en estado fundido. Por ejemplo, la fase polimérica del material concentrado de partida que incluye un primer polímero (por ejemplo, una poliolefina) presente en una cantidad de al menos 25 por ciento en peso, y más particularmente 50 por ciento en peso o mayor (por ejemplo, al menos 65 por ciento en peso, tal como 75 a 90 por ciento en peso) de la fase polimérica y que tiene un primer caudal en estado fundido y un segundo polímero (por ejemplo, una poliolefina) presente en una cantidad de menos de 50 por ciento en peso (por ejemplo, por debajo de 35 por ciento en peso, tal como 10 a 25 por ciento en peso) de la fase polimérica y que tiene un segundo caudal en estado fundido que es mayor que el primer caudal en estado fundido con un factor de al menos 1,5, con un factor de al menos 2,5, o incluso con un factor de al menos 4 (por ejemplo, el segundo caudal en estado fundido del segundo polímero es mayor que el primer caudal en estado fundido del primer polímero con un factor de 1,5 a 5,5, y más específicamente 2 a 4,5). Así, dentro de la fase polimérica habrá una concentración más alta del material de caudal en estado fundido más bajo.

25 Las cantidades relativas del material polimérico y otros ingredientes en el material concentrado de partida con relación a la fase de refuerzo pueden variar según se desee. Una aproximación preferida es emplear más de 20 por ciento en peso de fase de refuerzo (por ejemplo fibra de vidrio) del material concentrado de partida, y más específicamente 50 a 70 por ciento en peso de fase de refuerzo (por ejemplo, fibra de vidrio) del material concentrado de partida, y todavía más específicamente 60 por ciento en peso de fase de refuerzo (por ejemplo, fibra de vidrio) del material concentrado de partida, y que lo restante incluya o que esté constituido incluso esencialmente por la fase polimérica.

30 A modo de ilustración, es deseable que el primer material polimérico (por ejemplo una poliolefina tal como polipropileno) tenga un caudal en estado fundido a 230°C/2,16 kg, por ISO 1133 de menos de aproximadamente 150 g/10 minutos, más específicamente menos de aproximadamente 100 g/10 minutos, y todavía más específicamente por debajo de 80 g/10 minutos, e incluso todavía más específicamente por debajo de 60 g/10 minutos. Adicionalmente, es deseable que el segundo material polimérico (por ejemplo una poliolefina tal como polipropileno) tenga un caudal en estado fundido a 230°C/2,16 kg, por ISO 1133 de al menos 300 g/10 minutos.

40 Un ejemplo, sin limitación, de un primer material polimérico adecuado de la fase polimérica del material concentrado de partida tiene un caudal en estado fundido en el intervalo de 40 a 65 g/10 minutos (por ejemplo aproximadamente 52 g/10 minutos), y al menos una propiedad (y preferiblemente una combinación de todas) que se selecciona entre un módulo de flexión por ISO 178 de al menos aproximadamente 1200 MPa (por ejemplo aproximadamente 1650 MPa), una resistencia a la tracción en la fluencia por ISO 527-2 de al menos aproximadamente 25 MPa (por ejemplo aproximadamente 37 MPa), un alargamiento por tracción en la fluencia por ISO 527-2 de al menos aproximadamente 5 por ciento (por ejemplo aproximadamente 9 por ciento), o una resistencia al impacto Charpy (con entalladura) (23°C) por ISO 179-1/1eA de al menos aproximadamente 1,5 kJ/m² (por ejemplo 2,5 kJ/m²). Deseablemente el primer material polimérico será un homopolímero de polipropileno, aunque también se pueden emplear copolímeros (por ejemplo copolímeros aleatorios y/o de bloques) que incluyen propileno. Un ejemplo de material adecuado disponible comercialmente para uso como primer material polimérico del material concentrado de partida es la resina de polipropileno H734-52RNA de The Dow Chemical Company.

50 Un ejemplo, sin limitación, de un segundo material polimérico adecuado de la fase polimérica del material concentrado de partida tiene un caudal en estado fundido en el intervalo de 300 a 600 g/10 minutos (por ejemplo aproximadamente 450 g/10 minutos). Deseablemente el segundo material polimérico será un homopolímero de polipropileno, aunque también se pueden emplear copolímeros (por ejemplo copolímeros aleatorios y/o de bloques) que incluyen propileno. Un ejemplo de material adecuado disponible comercialmente para uso como segundo material polimérico del material concentrado de partida es Borflow HL504FB de Borealis.

60 Dentro del material concentrado de partida típico en este documento, se considera que las cantidades relativas del primer material polimérico al segundo material polimérico (por ejemplo un primer polipropileno que tiene un primer caudal en estado fundido y un segundo polipropileno que tiene un segundo caudal en estado fundido) serán 1,1 a 12 partes del primer material polimérico a aproximadamente 1 parte del segundo material polimérico, más específicamente 3 a 9 partes del primer material polimérico a 1 parte del segundo material polimérico, y todavía más específicamente 5 a 6 partes del primer material polimérico a 1 parte del segundo material polimérico.

65 También puede ser deseable incluir en el material concentrado de partida uno o más ingredientes diferentes, tales como un ingrediente que se selecciona entre uno o más de un antioxidante, un estabilizador, un colorante, un agente de desmoldado, un agente antiestático, un agente de nucleación o cualquier combinación de los mismos. Una

manera de incorporar algunos o todos estos ingredientes es proporcionar los ingredientes en un concentrado de ingredientes previamente compuesto, por ejemplo, como material en partículas de los ingredientes dispersos en una matriz polimérica, que incluye un polímero vehículo. Es posible que dicho material en partículas concentrado de ingredientes previamente compuesto incluya uno o más de un antioxidante, un estabilizador, un colorante, un agente de acoplamiento, un retardador de llama, un agente de desmoldado, un agente antiestático, un agente de nucleación, carga, adyuvante de procesado, o cualquier combinación de los mismos (por ejemplo, una combinación que incluye un colorante, un antioxidante, y un estabilizador), estando dispersos dichos ingredientes (aleatoriamente, sustancialmente de manera uniforme o de otra manera) en una matriz polimérica que incluye un polímero vehículo que es sustancialmente igual o es diferente de uno del primer polímero, el segundo polímero, u otro polímero presente en el material concentrado de partida. A modo de ejemplo específico, en una realización, se considera que uno o más de un antioxidante (por ejemplo, Irganox®1010 de Ciba, Irganox®PS802, o una combinación de los mismos), un estabilizador (por ejemplo un fosfito activo, tal como un compuesto que incluye fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) tal como Irgafos®168 de Ciba), un colorante (por ejemplo negro de carbono, pigmento o combinación de los mismos), o cualquier combinación de los mismos, se compone con un polímero poliolefinico (por ejemplo, polipropileno) tal como el segundo material polimérico descrito previamente, tal como uno que tenga un caudal en estado fundido de 300 a 600 g/10 minutos (por ejemplo, aproximadamente 450 g/10 minutos). Cualquier estabilizador puede estar presente en el concentrado de ingredientes en una cantidad hasta aproximadamente 30 por ciento en peso, o incluso tan alta como aproximadamente 50 por ciento en peso del concentrado de ingredientes, por ejemplo, 3 a 15 por ciento, y más específicamente 5 a 10 por ciento en peso. Cualquier antioxidante puede estar presente en una cantidad hasta aproximadamente 30 por ciento en peso, o incluso tan alta como aproximadamente 50 por ciento en peso del concentrado de ingredientes, por ejemplo, 3 a 15 por ciento, y más específicamente 5 a 10 por ciento en peso del concentrado de ingredientes. El colorante se puede emplear en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, si se emplea, puede oscilar hasta aproximadamente 50 por ciento en peso desde 5 hasta 25 por ciento en peso (por ejemplo 15 por ciento en peso del concentrado de ingredientes). Los ingredientes estarán dispersos preferiblemente en el vehículo polimérico para el concentrado de ingredientes. Por ejemplo, si se emplea, un polímero (por ejemplo, un polímero, tal como el material polimérico primero y/o segundo del material concentrado de partida) estará presente probablemente en una cantidad mayor de aproximadamente 35 por ciento en peso o incluso mayor de aproximadamente 50 por ciento en peso (por ejemplo, 60 a 80 por ciento en peso) del concentrado de ingredientes. Así, se considera que el material primero y/o segundo del concentrado de material de partida se introducirá en el concentrado, en parte o en su totalidad, como un componente del concentrado de ingredientes.

Los ingredientes anteriores no son más que ejemplos de ingredientes específicos que se pueden emplear con este documento. También se pueden emplear otros aditivos, modificadores, estabilizadores y/o cargas, indistintamente como parte del concentrado de ingredientes, o independientes del mismo, o de las dos formas.

El material concentrado de partida puede incluir además uno o más agentes de acoplamiento, tales como un agente de acoplamiento de polipropileno injertado, y más específicamente, un agente de acoplamiento de polipropileno injertado con anhídrido maleico, tal como el que está disponible comercialmente con la denominación registrada PolyBond 3200 de Chemtura, u Orevac CA-100 de Arkema. El agente de acoplamiento se puede añadir al material concentrado de partida independiente del concentrado de ingredientes, o se puede incluir dentro del concentrado de ingredientes. El agente de acoplamiento, si llega a emplearse, se empleará en una cantidad de 0,5 a 5 por ciento en peso del material concentrado de partida, y más específicamente 1 a 3 por ciento en peso del material concentrado de partida.

Un ejemplo de un concentrado de ingredientes puede tener la composición (expresada en partes en peso aproximadas del concentrado de ingredientes) de la tabla 1.

Tabla 1

Preferida		Más preferida	
Ingrediente	Concentración	Ingrediente	Concentración
Polímero vehículo	> 35	Borflow HL504FB	70
Colorante	0 a 50	negro de carbono	15
Estabilizador	0 a 50	Irgafos® 168	6,7
Antioxidante	0 a 50	Irganox® 1010	3,3
		Irganox® PS802	5,0

Un ejemplo de un material concentrado de partida podría tener la composición (expresada en partes en peso aproximadas del material concentrado de partida) de la tabla 2.

Tabla 2

ES 2 390 614 T3

Preferida		Más preferida	
Ingrediente	Concentración	Ingrediente	Concentración
Primer polímero	al menos 25	H734-52RNA	32,4
Segundo polímero	< 25	Borflow HL504FB	4
Concentrado de ingredientes	0,1 a 15	Concentrado tabla 1	2,1
Fibra de vidrio	al menos 20	TufRov® 4599	60
Agente de acoplamiento	hasta 5	Orevac CA-100	1,5

5 En general, el material concentrado de partida de este documento se puede fabricar mediante un proceso que implica mezclar conjuntamente los ingredientes que no son fibras para formar uno o más compuestos e impregnar una pluralidad de las fibras con los compuestos. Aunque se pueden emplear muchas técnicas de proceso adecuadas, tales como técnicas de mezcla en estado fundido (por ejemplo, extrusión en estado fundido), una aproximación es impregnar un manojo de fibras, tal como por la vía de un proceso de pultrusión. Un ejemplo de un proceso de este tipo se describe, sin limitación, en la patente de EE.UU. N° 5.834.056, "Process and Apparatus for Fiber Bundle Impregnation" (Institut Fuer Verbundwerkstoffe GmbH), que se incorpora a este documento por referencia. En general, se da soporte a un manojo de fibra generalmente continua y se alimenta a uno o más sitios en los que la fase polimérica del concentrado (por ejemplo, en estado líquido extruido) se pone en contacto con las fibras. De este modo, la fase polimérica impregnará el manojo. El material impregnado resultante se puede molturar, cortar o seccionar de alguna otra manera para formar gránulos bolitas, cilindros u otros gránulos individuales. Como se puede ver, es posible que las fibras impregnadas se alineen axialmente en general unas con otras, es decir en la misma dirección general.

15 En general, el material concentrado de partida de este documento se diluirá como consecuencia de la fabricación de un artículo conformado. Por ejemplo, se espera que el artículo resultante tenga un contenido en fibra (por ejemplo, fibra de vidrio) de 5 por ciento en peso del material resultante a 50 por ciento en peso del material resultante, y más específicamente 20 a 40 por ciento en peso del material resultante (por ejemplo, aproximadamente 20 por ciento en peso de fibra, aproximadamente 30 por ciento en peso de fibra, o aproximadamente 40 por ciento en peso de fibra). Por consiguiente la cantidad de cualquier polímero diluyente que se haya de emplear estará en función de la concentración final deseada. Por ejemplo, sin limitación, para un artículo con una concentración de fibra resultante de aproximadamente 30 por ciento en peso, se mezclarán aproximadamente 50 partes en peso de un material concentrado de partida que tienen aproximadamente 60 por ciento en peso de fibra con aproximadamente 50 partes en peso de un polímero diluyente.

30 El material polimérico diluyente que se ha de mezclar (por ejemplo como material de partida) con el material concentrado de partida puede ser cualquier material polimérico adecuado, y preferiblemente será un termoplástico (por ejemplo una poliolefina, una poliamida, un policarbonato, un poliestireno, un poliéster, o cualquier combinación de los mismos). Un material particularmente preferido incluirá polipropileno, y específicamente un polipropileno de calidad de reactor. Por ejemplo, se desea emplear un copolímero de impacto de polipropileno, un homopolímero de polipropileno o una combinación de los mismos. Preferiblemente el caudal en estado fundido del polímero diluyente será menos de aproximadamente 150 g/10 minutos, y más específicamente menos de aproximadamente 100 g/10 minutos, y todavía más preferiblemente menos de aproximadamente 75 g/10 minutos (por ejemplo 30 a 60 g/10 minutos). El polímero diluyente también exhibirá preferiblemente al menos una o las dos de un módulo de flexión por ISO 178 de al menos aproximadamente 800, y más preferiblemente al menos aproximadamente 950 MPa (por ejemplo, aproximadamente 1350 MPa), o una resistencia a la tracción en la fluencia por ISO 527-2 de al menos aproximadamente 15 MPa (por ejemplo aproximadamente 20 MPa). Sin limitación, un ejemplo específico de un polipropileno preferido es un copolímero de impacto de polipropileno disponible comercialmente en The Dow Chemical Company con la denominación C705-44NAHP. Otros ejemplos de materiales poliméricos diluyentes incluyen una de cualquier combinación de homopolímeros de propileno, o copolímeros que incluyen propileno, tales como copolímeros aleatorios propileno-etileno, copolímeros de bloques propileno-etileno, copolímeros propileno-EPDM, o copolímeros propileno-buteno.

45 Para fabricar un artículo usando el material concentrado de partida de este documento, generalmente, se combinará el material concentrado de partida con uno o más materiales poliméricos diluyentes. La etapa de combinar los materiales de partida puede tener lugar usando cualquier técnica de mezcla adecuada, tal como mezcla en seco, mezcla en estado fundido, o una combinación de las mismas. Por ejemplo, una aproximación es proporcionar una fuente de material concentrado de partida, proporcionar una fuente de material polimérico diluyente, para suministrar tanto el material concentrado de partida como el material polimérico diluyente (y algunos otros ingredientes opcionales) a un sitio de mezclado (por ejemplo una tolva de mezclado), en la que se mezclan conjuntamente (tal como por mezclado en seco). Antes, durante y/o después del mezclado, los respectivos materiales de partida se pueden dosificar en sus cantidades deseadas, tales como por una máquina de dosificación gravimétrica, una máquina de dosificación volumétrica (por ejemplo empleando un tornillo dosificador o un disco rotatorio), o cualquier combinación de las mismas. Antes, durante, y/o después del mezclado, los materiales de partida se calientan,

particularmente para licuar los componentes poliméricos de los materiales. El líquido se conforma y se solidifica dentro de una cavidad de una herramienta, tal como dentro de una cavidad de molde de inyección.

5 En general, se pueden emplear las técnicas adecuadas que se describen en el sector para el moldeo. Por ejemplo, uno o más de los materiales de partida se pueden secar en una estufa con circulación forzada de aire durante 2 a 4 horas a 80 a 90°C. La zona de alimentación se mantiene a 190 a 220°C, con una temperatura de barril de 220 a 280°C, y una temperatura de molde de 20 a 60°C. Opcionalmente, el molde se puede enfriar con agua. Por ejemplo, un perfil ilustrativo puede desarrollar una diferencia de temperatura de 50°C desde la boquilla hasta el área de alimentación. Las condiciones de rotación de tornillo, dosificación, contrapresión y velocidad de inyección se
10 seleccionan para conseguir una mezcla generalmente homogénea de los materiales de partida. Un protocolo de este tipo podría emplear una contrapresión de aproximadamente 1600 kPa, un tornillo de llenado relativamente lento y suave (a lo largo de aproximadamente 30 a 35 segundos), y un tiempo de inyección de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 segundos.

15 Después del moldeo o conformado de los artículos, estos se pueden someter a una o más operaciones secundarias adicionales. Por ejemplo, pueden ser tratados a la llama, espumados, pegados, cortados, estampados, ranurados (por ejemplo, por láser, mecánicamente o de otra manera) o se pueden procesar de otra forma.

20 Las enseñanzas de este documento se pueden emplear para fabricar cualquier artículo de un amplio conjunto de ellos. Ejemplos incluyen artículos que se seleccionan entre uno o más de un panel de instrumentos, un asa, un panel de embellecedores del interior del automóvil, una consola, un alojamiento de componentes, una tapa de bolsa de aire, un portamapas, un cenicero, una capota, una bandeja, una consola, un respaldo de asiento, un apoyabrazos, un travesero de rodillas, un protector corporal, un bastidor delantero, un módulo de puerta, un protector de bajos, una placa contra impactos y roces, o un portavasos. Los artículos de este documento pueden incluir además uno o
25 más componentes sobremoldeados, componentes moldeados para inserción, capas estratificadas, revestimientos y otros componentes.

La presente invención también considera kits que incluyen el material concentrado de partida, y particularmente el material concentrado de partida envasado junto con el material polimérico diluyente.

30 Aunque es posible que se puedan emplear las etapas de manejo para conseguir una predeterminada segregación y/u orientación de la fase de refuerzo en el material concentrado de partida, en el artículo acabado que se prepara con el mismo, o en ambos, una aproximación en este documento es emplear una selección de materiales, etapas de proceso o de ambas de tal manera que se genere una fase de refuerzo dispersa de modo sustancialmente uniforme, se genere una dispersión orientada aleatoriamente o ambas cosas.
35

A partir de lo anterior, se debería apreciar que se pueden modificar uno más de los polímeros que se usan en este documento como el polímero diluyente, el polímero primero y/o segundo del material concentrado de partida, o el concentrado de ingredientes, para dotarlos de un grupo funcional (por ejemplo modificado con epoxi, modificado con ácido carboxílico, modificado con anhídrido de ácido, o cualquier combinación de los mismos), para mejorar la adherencia. No obstante, se considera en general que las realizaciones que se describen en este documento estarán sustancialmente exentas de polímero modificado al menos en los polímeros del material concentrado de partida, en caso de que no lo estén en los otros polímeros también.
40

45 Además, es posible que las fibras empleadas en este documento incluyan uno o más revestimientos poliméricos, tales como una capa de revestimiento interior de un primer polímero de poliolefina y una capa de revestimiento exterior de un segundo polímero de poliolefina. No obstante, en general, las fibras de este documento, antes de ponerse en contacto con la fase polimérica del material concentrado de partida estarán sustancialmente exentas de cualquier estructura de poliolefina de capa plural. Más aún, se apreciará que las fibras se expongan a los polímeros
50 respectivos del material concentrado de partida, de manera sustancialmente simultánea durante cualquier etapa de impregnación.

Los siguientes ejemplos ilustran, sin limitación, una realización en conformidad con las enseñanzas de este documento.
55

Ejemplos

Se prepara un primer concentrado según la composición más preferida de la tabla 1. Se prepara un segundo concentrado impregnando (vía pultrusión) un manojo de fibra de vidrio con una mezcla de los ingredientes restantes, según la composición de la tabla 2. El concentrado resultante de la pultrusión se mezcla en seco con copolímero de impacto de polipropileno disponible comercialmente de The Dow Chemical Company con la denominación C705-44NAHP, de modo que el contenido global de vidrio resultante sea de aproximadamente 20 por ciento en peso. Se espera que el material del artículo moldeado resultante genere las siguientes propiedades de la tabla 3 dentro de aproximadamente 10 por ciento de los valores citados. Se genera un caudal en estado fundido estimado o real de
60 menos de aproximadamente 100 g/10 minutos (por ejemplo, aproximadamente 50 a aproximadamente 80 g/10 minutos). Se piensa que también son posibles resultados dentro de aproximadamente al menos aproximadamente
65

ES 2 390 614 T3

- 30, 50 o incluso aproximadamente 100 por ciento de los valores citados para concentraciones globales de vidrio resultantes de aproximadamente 30 por ciento o aproximadamente 40 por ciento en peso. Por ejemplo, a una concentración de vidrio de 30 por ciento, según las presentes enseñanzas, el módulo de tracción y/o flexión (como se describe en la tabla 3) puede ser aproximadamente 7000 MPa, y aproximadamente 9000 MPa para concentración de vidrio de aproximadamente 40 por ciento. También se apreciará que las propiedades siguientes se pueden reducir en un 50 por ciento, 100 por ciento, o más para materiales resultantes en caso de niveles de concentración de vidrio relativamente bajos (por ejemplo a aproximadamente 10 por ciento en peso o incluso aproximadamente 5 por ciento en peso). Adicionalmente, los valores especificados en la tabla 3 no se limitan solamente al material del ejemplo. Se piensa que son posibles valores similares para otros materiales resultantes de las enseñanzas de este documento.

Tabla 3

Propiedad	Unidad	Método de ensayo ISO	Valor
Densidad	kg/m ³	1183	1030
Caída de dardo 3 mm @ temperatura ambiente	Energía total (J)	6603-2	8,2
Borde Charpy sin entalladura @ temperatura ambiente	kJ/m ²	179/1eU	44,8
Placa Charpy sin entalladura @ temperatura ambiente	kJ/m ²	179/1fU	36,3
Resistencia a la tracción en la fluencia 50 mm/min	MPa	527-2	80,3
Elongación a la tracción en la rotura 50 mm/min	%	527-2	2,2
Módulo de tracción	MPa	527-2	4905
Resistencia a la flexión	MPa	178	125
Módulo de flexión	MPa	178	4712

REIVINDICACIONES

1. Un material concentrado de partida, que comprende:
- 5 i) una primera fase que incluye fibras que tienen una longitud mayor de 5 mm, y
- ii) una fase polimérica que incluye:
- 10 al menos 50 por ciento en peso de los componentes poliméricos de la fase polimérica de un primer polipropileno que tiene un primer caudal en estado fundido, y
- un segundo polipropileno que tiene un caudal en estado fundido que es mayor que el primer caudal en estado fundido y en el que el caudal en estado fundido es mayor de 300 g/10 min a 230°C/2,16 kg, por ISO 1133;
- 15 en el que el material concentrado de partida comprende además un agente de acoplamiento de polipropileno injertado con anhídrido maleico, y
- el material concentrado de partida está en forma de bolitas, cilindros, u otros gránulos individuales.
- 20 2. El material concentrado de partida de la reivindicación 1, en el que las fibras en la primera fase incluyen fibras de vidrio y las fibras están alineadas axialmente en general unas con otras.
3. El material concentrado de partida de la reivindicación 2, en el que las fibras en la primera fase están presentes en una cantidad de 50 a 70 por ciento en peso.
- 25 4. El material concentrado de partida de la reivindicación 2, en el que el primer polipropileno tiene un caudal en estado fundido a 230°C/2,16 kg, por ISO 1133 de menos de 120 g/10 minutos.
- 30 5. El material concentrado de partida de la reivindicación 2, en el que el primer polipropileno tiene un caudal en estado fundido a 230°C/2,16 kg, por ISO 1133 de menos de 60 g/10 min; y el primer polipropileno está presente en una cantidad de 3 a 9 partes del primer polipropileno a 1 parte del segundo polipropileno.
6. Un artículo polimérico que comprende el material concentrado de partida según la reivindicación 2, en el que:
- 35 el artículo polimérico comprende además un polímero diluyente distinto del primer polipropileno, el segundo polipropileno o de ambos; y
- el polímero diluyente se mezcla con el material de partida.
- 40 7. El artículo polimérico de la reivindicación 6, en el que:
- el polímero diluyente incluye un polipropileno; y
- 45 el polímero diluyente está presente en una cantidad para que se genere una concentración de vidrio en el artículo de 5 a 50 por ciento en peso del material del artículo.
8. El artículo polimérico de la reivindicación 7, en el que las fibras están presente en una cantidad de 20 a 40% en peso del material polimérico del artículo.
- 50 9. Un método para fabricar el artículo de la reivindicación 6, que comprende las etapas de:
- mezclar el concentrado de partida con el polímero diluyente,
- 55 introducir la mezcla resultante en estado fundido en una cavidad de molde, y
- solidificar la mezcla fundida para formar un artículo solidificado;
- en el que la etapa de introducir la mezcla fundida en la cavidad del molde incluye moldear la mezcla por inyección.
- 60 10. Un método para fabricar el concentrado de partida de la reivindicación 2, que comprende una etapa de impregnar un manojo de las fibras con una fase polimérica.

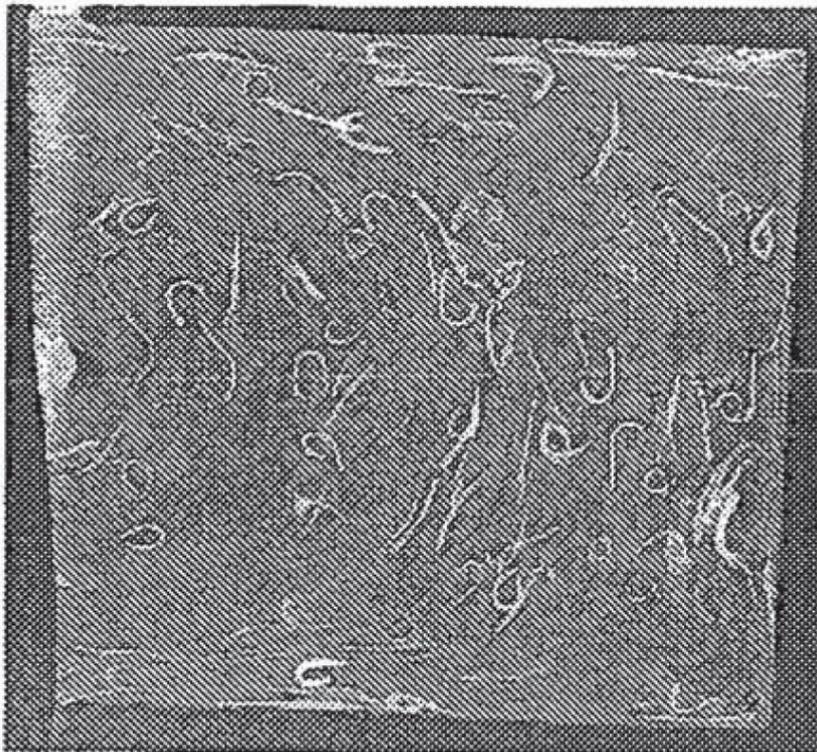


Figura 1

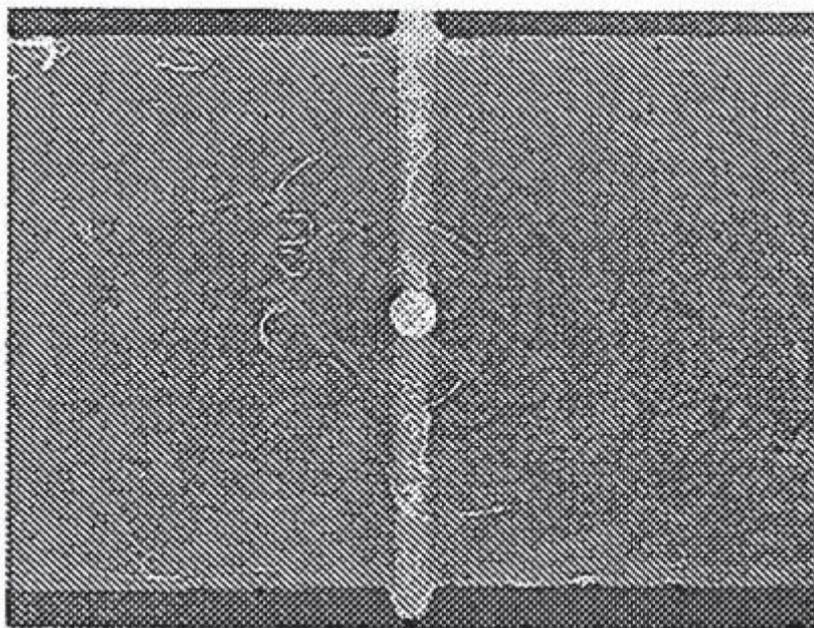


Figura 2