

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 309**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2010 E 10703896 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2398852**

54 Título: **Composición poliéster mejorada reforzada con fibras**

30 Prioridad:

20.02.2009 EP 09153317

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

18.02.2014

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**SHELLEKENS, RONALD MICHAËL ALEXANDER
MARIA;
LEEMANS, LUC ELZA FLORENT y
STOLK, JAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 443 309 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición poliéster mejorada reforzada con fibras.

La presente invención se refiere a una composición poliéster reforzada con fibras, la producción de la misma, y el uso de la composición en artículos moldeados.

- 5 Es bien conocido que la incorporación de fibras, tales como fibras de vidrio, en resina poliéster es capaz de mejorar las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción. Es también bien conocido que las propiedades mecánicas de los poliésteres reforzados con fibras se mejoran con un aumento en el peso molecular del poliéster.

10 Un problema encontrado con la formulación de composiciones poliéster reforzadas con fibras es que la capacidad de incorporar fibras en la resina poliéster limita el peso molecular del poliéster debido a las altas viscosidades asociadas a los pesos moleculares incrementados.

15 Este problema se ha resuelto por aumento del peso molecular del poliéster después de la adición de las fibras. US 5.869.561 da a conocer el uso de extendedores de cadena para aumentar el peso molecular de un poliéster reforzado con fibras durante la mezclado en fusión, mejorando así las propiedades mecánicas de la composición. US 4.163.002 expone el uso de post-condensación en estado sólido (SSPC) para aumentar el peso molecular del poliéster en composiciones de moldeo de poli(tereftalato de alquileo) reforzadas con cargas, que conduce a características mejoradas de resistencia al impacto y envejecimiento mecánico.

Productos comerciales tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) reforzado con fibra de vidrio, tal como Arnite® AV2 370/B disponible de DSM, Geleen, Países Bajos, se han desarrollado con éxito sobre la base de esta tecnología SSPC.

20 A pesar de estas mejoras, existe todavía necesidad de composiciones poliéster reforzadas con fibras con propiedades mecánicas mejoradas adicionalmente y/o procesabilidad mejorada a fin de permitir una mayor flexibilidad de diseño.

La solución se ha proporcionado en la presente invención.

25 En una realización de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de una composición de polímero reforzada con fibras post-condensada en estado sólido, adecuada preferiblemente para un intensificador de frenado, que comprende los pasos de:

- i) preparar una composición de polímero que comprende:

30 A) poli(tereftalato de etileno) (PET) y/o poli(tereftalato de butileno) (PBT) con una $M_z/M_w < 6,0$, con una viscosidad relativa en solución (RSV) del PET menor que 1,70 (determinada de acuerdo con ISO 1628-5 por dilución de 1 gramo de polímero en 125 gramos de disolvente a 25°C, estando constituido el disolvente por 7,2 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol y 10 partes en peso de fenol) y con una viscosidad relativa del PBT menor que 1,9 (determinada de acuerdo con ISO 1628-5 por dilución de 1 gramo de polímero en 100 gramos de metacresol a 25°C),

B) fibras; y

35 ii) calentar la composición de polímero preparada obtenida en el paso i) en condiciones de condensación en fase sólida, aumentando con ello la RSV del PET a al menos 1,70 y la RSV del PBT a al menos 1,90, en tanto que el aumento en la ratio de peso molecular medio z a peso molecular medio ponderal (M_z/M_w) del PET y/o PBT post-condensado en estado sólido es menor que 100% de la ratio del PET y/o PBT utilizados para el paso i).

40 Con el PET y/o PBT utilizados para el paso i) se entiende el polímero como tal antes del paso de preparación de la composición. Durante el paso de preparación de la composición, la RSV podría disminuir ligeramente y las distribuciones de pesos moleculares podrían verse influidas también.

45 La composición de polímero comprende preferiblemente, con relación al peso total de la composición de polímero, 40 a 95% en peso de constituyentes polímeros; y 5 a 60% en peso de fibras reforzantes. Los constituyentes del polímero son PET y/o PBT, y eventualmente otros polímeros.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que, comparado con las composiciones convencionales de polímero reforzadas con fibras post-condensadas en estado sólido que comprenden PET y/o PBT, una viscosidad relativa reducida en solución (es decir mejor fluidez) en combinación con una distribución de pesos moleculares estrecha (es decir $M_z/M_w < 6,0$) de la composición, da como resultado propiedades mecánicas mantenidas o mejoradas, tales como resistencia a la tracción con entalladura.

La composición de polímero obtenida por el proceso de la presente invención proporciona libertades de diseño aumentadas sobre las composiciones de polímero convencionales, siendo posible producir componentes más finos

de menor peso y más ligero susceptibles de ser producidos con las mismas propiedades mecánicas. Alternativamente, o además de lo anterior, las propiedades mecánicas mejoradas de las composiciones de polímero pueden utilizarse para desarrollar nuevas aplicaciones para su utilización.

5 Se describe también, pero no forma parte de la invención una composición de polímero termoplástico reforzada con fibras, adecuada preferiblemente para un intensificador de frenado, que comprende, con relación al peso total de la composición:

(A) 40 a 95% en peso de PET y/o PBT y eventualmente otros constituyentes polímeros; y

(B) 5 a 60% en peso de fibras reforzantes,

10 en donde el PET y el PBT tienen una ratio de peso molecular medio z a peso molecular medio ponderal (Mz/Mw) menor que 6,0, el PET tiene una viscosidad relativa en solución (RSV) de al menos 1,70 (determinada a 25°C por dilución de 1 gramo de polímero en 125 gramos de disolvente, estando constituido el disolvente por 7,2 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol a 10 partes en peso de fenol) y el PBT tiene una viscosidad relativa menor que 1,9 (determinada por dilución de 1 gramo de polímero en 100 gramos de metacresol a 25°C).

15 Los componentes (A) y (B) representan preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y muy preferiblemente al menos 99,5% en peso de la composición de polímero total.

Fibra reforzante

La fibra reforzante es una fibra de vidrio.

20 La fibra reforzante como se define dentro del alcance de la presente invención es no reactiva. Una fibra reforzante es no reactiva cuando, en condiciones SSPC (paso (iii)) la fibra no reacciona o reacciona apenas con el PET y/o PBT, de tal modo que la ratio Mz/Mw es sustancialmente la misma (es decir no es sustancialmente mayor) que la Mz/Mw del PET y/o PBT utilizados para el paso i). Una cantidad que no es sustancialmente la misma será una cantidad comprendida por los expertos en la técnica dependiendo del polímero específico y las condiciones de procesamiento en cuestión y la magnitud de aumento en la ratio Mz/Mw observada en el poliéster no reforzado correspondiente en condiciones de reacción SSPC. Una ratio Mz/Mw se considera generalmente que no ha aumentado sustancialmente cuando el % de aumento en la ratio Mz/Mw del producto del paso (ii) a la ratio Mz/Mw del polímero utilizado para el paso (i) es menor que 100%, preferiblemente menor que 50%, aún más preferiblemente menor que 30%, y muy preferiblemente menor que 15%. V.g., si la (Mz/Mw) en el paso (ii) es 3,0 y la (Mz/Mw) en el paso (i) es 2,0, entonces el % de aumento es 50%.

30 Se cree que las diferencias en propiedades de la fibra (v.g. fibras de vidrio o fibras cerámicas) guardan relación con las propiedades del recubrimiento aplicado a la fibra. Por conveniencia, los términos "fibra reforzada" y "fibra de vidrio" se utilizan intercambiamente, en caso apropiado.

Los recubrimientos de fibra comprenden típicamente:

- un agente formador de film,
- un agente de acoplamiento;
- 35 • un lubricante; y
- otros aditivos.

Los recubrimientos se aplican comúnmente utilizando un disolvente, tal como agua desmineralizada, que se evapora subsiguientemente.

40 El agente formador de film o aglomerante se aplica para mantener juntas las fibras o filamentos de vidrio individuales a fin de impedir la abrasión y la rotura durante la producción de las fibras de vidrio. El agente formador de film proporciona también compatibilidad con polímeros específicos. Compuestos formadores de film emulsionables utilizados generalmente incluyen poli(acetato de vinilo), poliésteres, epóxidos, poliuretanos, poliacrilatos y combinaciones de los mismos.

45 Los agentes de acoplamiento o agentes clave hacen posible que el polímero reforzado con fibra de vidrio exhiba alta resistencia mecánica y retención de la resistencia en estado húmedo. La unión entre las fibras de vidrio y el polímero puede mejorarse por aplicación de un agente de acoplamiento a la fibra de vidrio. La mayoría de los agentes de acoplamiento son compuestos basados en organosilanos.

50 Debido al alto coeficiente de fricción, se añade generalmente un lubricante al recubrimiento de fibra de vidrio para prevenir la abrasión entre las fibras que conduce a una rotura de fibras incrementada. Otros aditivos, tales como agentes anti-estáticos, estabilizadores térmicos, plastificantes, agentes emulsionantes, agentes antiespumantes, etc. pueden incluirse también en la formulación.

Si bien no se desea quedar ligados por la teoría, se cree que en ciertos grados de fibra de vidrio un componente de recubrimiento de la fibra de vidrio es reactivo en condiciones de reacción SSPC, conduciendo a un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares, como se indica por un aumento en la ratio de Mz/Mw. Dado que las formulaciones exactas de recubrimiento utilizadas en las fibras de vidrio son típicamente conocimiento patentado de los fabricantes del vidrio, y por consiguiente no están disponibles públicamente, el conocimiento de los componentes específicos que pueden atribuirse a la reactividad de las fibras de vidrio es poco ventajoso en la selección de la fibra de vidrio. Sin embargo, la determinación de qué es lo que constituye un vidrio no reactivo puede conseguirse convenientemente por medida de la ratio Mz/Mw de cierto número de composiciones de polímero (que comprenden un poliéster y fibras de vidrio diferentes) antes de y después de la SSPC en la cual la RSV ha aumentado desde por debajo de 1,70 hasta por encima de 1,70 (v.g. 2,00) para PET y desde por debajo a por encima de 1,9 para PBT, y cálculo del aumento en Mz/Mw para clasificar las fibras en fibras de vidrio no reactivas y reactivas, como se lleva a cabo en los ejemplos de la presente invención.

Las fibras de vidrio adecuadas para uso como fibra reforzante en la composición poliéster que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención tienen generalmente un diámetro de fibra de 5 a 20 μm , preferiblemente 8 a 15 μm , y muy preferiblemente 9 a 11 μm para balance óptimo de las propiedades mecánicas, tales como rigidez, resistencia y tenacidad, así como de la procesabilidad. La longitud de las fibras está comprendida típicamente entre 3 y 6 mm antes de preparar la composición, reduciéndose típicamente a menos de 1 mm después del paso de preparación de la composición.

Composición de Polímero Reforzada con Fibras

20 *Contenido de Fibras Reforzadas*

Preferiblemente, la composición de polímero contiene 20-50% en peso de fibras reforzantes, más preferiblemente 30-45% en peso de fibras reforzantes, y todavía más preferiblemente 33-38% en peso de fibras reforzantes. La ventaja de esto es un compromiso más equilibrado entre resistencia elevada y rigidez, una densidad relativa baja y un comportamiento de procesamiento fácil de la composición de polímero. En una realización especial de la presente invención, la composición de polímero tiene un contenido medio de fibra reforzada comprendido entre 25 y 60% en peso, exhibiendo dicho contenido medio de fibra reforzada una desviación estándar no mayor que 0,6% entre lotes diferentes y entre muestras tomadas de un lote de composiciones de polímero, y por tanto también entre piezas diferentes moldeadas a partir de estas composiciones. Los tamaños de lote típicos tal como se producen son de aproximadamente 5.000 a 25.000 kg.

Preferiblemente, esta desviación estándar es no mayor que 0,5%, más preferiblemente no mayor que 0,4%, y muy preferiblemente no mayor que 0,3%. Los autores de la invención han encontrado que en un proceso en el que se utiliza una composición de polímero con tales distribuciones estrechas en el contenido de fibras reforzadas, se obtiene una eficiencia muy satisfactoria en tolerancias dimensionales de los artículos moldeados, tales como intensificadores de frenado. Además de hacer posible una densidad relativa constante y reproducible de la composición y productos moldeados de la misma, una pequeña variación en el contenido de fibras de vidrio da también probablemente como resultado una pequeña fluctuación en la viscosidad de la composición fundida, y por tanto un proceso de moldeo por inyección muy estable, es decir fluctuaciones pequeñas en presiones, temperaturas, etc. Esto es ventajoso no sólo para minimizar la degradación de la composición de polímero durante el proceso de moldeo, sino también para control de la cristalinidad, densidad, dimensiones y tensiones residuales de la pieza moldeada obtenida.

Viscosidad Relativa de la Solución

La RSV se utiliza como indicador del equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades mecánicas de una composición de polímero moldeada. En general, una RSV mayor dará como resultado resistencia y tenacidad mejoradas, mientras que una RSV menor promueve el flujo en fusión y la velocidad de cristalización de una composición. Las propiedades mecánicas de la composición de polímero son también fuertemente dependientes de la interacción entre los constituyentes polímeros de la composición de polímero y las fibras reforzantes. Como tales, es deseable que el PET y/o PBT tengan una RSV suficientemente baja para hacer posible una dispersión uniforme de fibras reforzantes en la cual exista suficiente contacto entre el poliéster y la fibra de vidrio para asegurar una unión satisfactoria entre los componentes de la composición que se traduce en propiedades mecánicas satisfactorias.

Generalmente, el PET utilizado para el paso i) tiene una viscosidad relativa en solución (RSV, determinada sobre una solución de 1 gramo de polímero en 125 gramos de una mezcla 7,2/10 (peso/peso) de triclorofenol/fenol a 25°C; basada en el procedimiento descrito en ISO 1628-5) menor que 2,00, más preferiblemente menor que 1,80 y todavía más preferiblemente menor que 1,75. Este rango de RSV se requiere para asegurar que la RSV del PET después de la finalización del paso i) de preparación de la composición es menor que 1,70, preferiblemente menor que 1,65, más preferiblemente menor que 1,60, aún más preferiblemente menor que 1,55 y muy preferiblemente menor que 1,50. Una RSV baja hace posible que los componentes de la composición se mezclen más fácilmente, promoviendo con ello una distribución uniforme de los componentes.

5 Generalmente, el PBT utilizado para el paso i) tiene una viscosidad relativa en solución (RSV, determinada sobre una solución de 1 gramo de polímero en 100 gramos de metacresol a 25°C; basada en el proceso descrito en ISO 1628-5) menor que 2,20, más preferiblemente menor que 2,00 y aún más preferiblemente menor que 1,95. Este rango de RSV se requiere para asegurar que la RSV del PBT después de la finalización del paso i) de preparación de la composición es menor que 1,90, preferiblemente menor que 1,85, más preferiblemente menor que 1,80, todavía más preferiblemente menor que 1,75 y muy preferiblemente menor que 1,70. Una RSV baja hace posible que los componentes de la composición se mezclen más fácilmente, promoviendo con ello una distribución uniforme de los componentes.

10 La RSV del PET y/o PBT aumenta por post-condensación en estado sólido mediante, por ejemplo, exposición de la composición de polímero preparada en forma granular a una temperatura elevada comprendida entre aproximadamente 10°C y 50°C por debajo de su punto de fusión, en una atmósfera inerte durante varias horas. Otra ventaja de dicha post-condensación en estado sólido es que cualesquiera materias volátiles presentes en la composición, y que pueden afectar al comportamiento de procesamiento de la composición o las propiedades de una pieza moldeada de la misma, se eliminan sustancialmente.

15 La post-condensación en estado sólido se realiza hasta que la RSV del PET es al menos 1,70, preferiblemente mayor que 1,75, más preferiblemente mayor que 1,80 y todavía más preferiblemente al menos 1,85. Para hacer posible que la composición de poliéster se procese fácilmente en artículos conformados, la RSV es preferiblemente menor que 2,10, más preferiblemente menor que 1,90.

20 En el caso del PBT, la post-condensación en estado sólido se realiza hasta que la RSV del PBT es al menos 1,90, preferiblemente mayor que 1,95, más preferiblemente mayor que 2,00 y aún más preferiblemente al menos 2,05. A fin de hacer posible que la composición de poliéster se procese fácilmente en artículos conformados, la RSV es preferiblemente menor que 2,30, más preferiblemente menor que 2,10.

PET y/o PBT

25 Además de los constituyentes polímeros PET y/o PBT, la composición de polímero puede comprender uno o más constituyentes polímeros adicionales, por ejemplo en una cantidad menor que 30% en peso con relación al peso total de los constituyentes polímeros. De este modo es posible mejorar las propiedades funcionales, tales como las propiedades mecánicas, eléctricas y/o retardantes del fuego. Preferiblemente, la composición de polímero comprende al menos 80% en peso, y aún más preferiblemente al menos 95% en peso, y muy preferiblemente al menos 98% en peso de PET y/o PBT con relación al peso total de los constituyentes polímeros. Preferiblemente, la composición de polímero tiene PET. Con preferencia, la composición de polímero comprende al menos 80% en peso, y aún más preferiblemente al menos 95% en peso, y todavía más preferiblemente al menos 98% en peso de PET con relación al peso total de los constituyentes polímeros. En una realización especial, la composición de polímero contiene sólo PET y/o PBT como constituyentes polímeros, más preferiblemente sólo PET.

35 Preferiblemente, al menos 50% en peso de PET y/o PBT en la composición de poliéster en un homopolímero. La composición puede contener adicionalmente un copolímero PET que puede contener más de 5% molar de otros monómeros, como el tipo de polímero utilizado para fabricación de botellas. Tales polímeros pueden utilizarse como grados virgen, pero también como grados reciclados, es decir material recuperado de productos después de su utilización, v.g. botellas para bebidas refrescantes.

40 Como agente de formación de núcleos en la composición de polímero pueden utilizarse cualesquiera agentes de formación de núcleos conocidos. Preferiblemente, se utiliza un aditivo inorgánico como micro-talco, o un carboxilato metálico, especialmente un carboxilato de metal alcalino como benzoato de sodio. Más preferiblemente, se utiliza un carboxilato de metal alcalino como benzoato de sodio en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 0,5% en peso (basado en el peso total de polímero en la composición poliéster).

45 La composición de polímero puede comprender cantidades pequeñas (es decir menos de 2% en peso) de otros aditivos, tales como los conocidos en la técnica (v.g. agentes de desmoldeo y agentes de formación de núcleos).

Preparación de la Composición.

50 En el paso i) del proceso de acuerdo con la invención puede utilizarse cualquier proceso habitual de preparación de composiciones. Convenientemente, la composición de polímero se prepara por fusión-mezcladura de los diversos componentes en un dispositivo de mezcla de masa fundida. Dispositivos adecuados de fusión-mezcladura son, por ejemplo, extrusores, especialmente extrusores de tornillos gemelos, muy preferiblemente con tornillos co-rotativos.

55 Los constituyentes polímeros y otros componentes pueden mezclarse primeramente como una mezcla seca y alimentarse luego al dispositivo de fusión-mezcladura. En un método alternativo, los constituyentes polímeros se dosifican y se funden en el dispositivo de fusión-mezcladura, formando de este modo una masa fundida de polímero y añadiéndose otros aditivos a la masa fundida de polímero. La ventaja de esto es un mejor control sobre la temperatura máxima durante la preparación de la composición, y mejor dispersión de los componentes en el poliéster. Convenientemente, la fibra reforzante se añade después que se ha formado la masa fundida de polímero.

Post-Condensación en Estado Sólido

5 La composición de polímero obtenida después de la preparación de la composición en el paso i) se somete a tratamiento térmico, preferiblemente a una temperatura próxima a, pero por debajo del punto de fusión del polímero poliéster (v.g. desde aproximadamente 50°C a 10°C por debajo), y a presión reducida o en una corriente de gas inerte. Para realizaciones en las cuales el poliéster es PET, el tratamiento térmico calienta y mantiene preferiblemente la composición de poliéster a una temperatura entre 160°C y 245°C, más preferiblemente entre 170°C y 240°C, dependiendo del punto de fusión del poliéster. La ventaja de una mayor temperatura es que el tiempo necesario para obtención de la RSV es más corto.

10 En otra realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención, la atmósfera de gas inerte tiene una presión menor que 10 kPa, más preferiblemente menor que 1 kPa, aún más preferiblemente menor que 500 Pa. Una presión más baja tiene la ventaja de que la RSV requerida se obtiene en un tiempo más breve. Esto hace posible un proceso de producción más eficiente con un rendimiento mayor, sin necesidad de ampliar la instalación de producción.

15 La SSPC de la composición de polímero de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo de cualquier modo y en cualquier aparato adecuado para dicho propósito. El proceso puede llevarse a cabo convenientemente, por ejemplo, como un proceso por lotes (v.g. en un secador de tambor) o como un proceso continuo (v.g. en un reactor de lecho móvil).

La composición del polímero SSPC puede procesarse luego en un objeto conformado utilizando métodos de procesamiento conocidos en la técnica, tales como moldeo por inyección.

20 A no ser que se establezca otra cosa, el porcentaje (%) de un componente se expresa como un % en peso con relación al peso total de la composición total.

Una composición de polímero termoplástico para los propósitos de la presente invención significa una composición de poliéster que es susceptible o tiene aptitud para ser procesada repetidamente en fusión, de tal modo que el material se considera reciclable en la misma u otras aplicaciones.

25 La invención se refiere también a un proceso para producir un artículo moldeado que contiene la composición de polímero. Preferiblemente, dicho artículo es un componente de automóvil, un componente eléctrico o un componente electrónico. Más preferiblemente, el componente de automoción es una bomba de combustible o un cuerpo de válvula de estrangulación, muy preferiblemente un intensificador del frenado.

Ejemplos30 *Materiales*

CE-A PET con una RSV de 1,72 disponible de DSM Engineering Plastics B.V., Países Bajos, que contiene, con relación al peso total de la composición, 0,1% en peso de agente de formación de núcleos: benzoato de sodio E221, de Univar Benelux y 0,35% en peso de Paracera C40, cera de carnauba, un agente de desmoldeo de Paramelt B.V.

35 CE-B CE-A que se ha sometido a SSPC hasta alcanzar una RSV de 2,35.

CE-C CE-A mezclado con 35% en peso de fibras de vidrio con relación al peso total de la composición PET.

CE-D Arnite™ AV2 370/B, un PET comercial post-condensado en estado sólido que contiene 35% en peso de fibras de vidrio (diseñado para uso en composiciones PET) con relación al peso total de la composición PET y que tiene una RSV de 1,90.

40 E-1 CE-A mezclado con 35% en peso de fibras de vidrio con relación al peso total de la composición PET. Las fibras de vidrio están disponibles de PPG bajo el nombre comercial Chop Vantage® HP3540 (direccionado para uso con poliamida),

45 E-2 CE-A mezclado con 35% en peso de fibras de vidrio con relación al peso total de la composición PET. Las fibras de vidrio están disponibles de PPG bajo el nombre comercial Chop Vantage® HP3420 (direccionado para uso con poli(sulfuro de fenileno)),

*Métodos Analíticos*Viscosidad relativa en solución

50 La RSV se determinó con arreglo a un método basado en ISO 1628-5, utilizando un compuesto PET que se disolvió en una mezcla de 2,4,6-triclorofenol y fenol a 135°C (1 g de polímero en 125 g de disolvente medida a 25°C). La ratio másica de la mezcla de disolventes es 7,2 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol para 10 partes en peso de fenol.

Cromatografía de exclusión de tamaños

Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular de las composiciones PET se determinaron por cromatografía de exclusión de tamaños.

- 5 Se utilizó un equipo Hewlett Packard 1090M2 equipado con 3 columnas PSS y detectores RI, UV, DP y RALLS. El disolvente de elución era hexafluoroisopropanol con 0,1% en peso añadido de trifluoroacetato de potasio. Las muestras se filtraron sobre un filtro de 0,2 µm antes de la inyección.

Test de tracción con entalladura

- 10 El test de tracción con entalladura se llevó a cabo sobre barras de test ISO 527 tipo 1A moldeadas por inyección. Las entalladuras contrapuestas están mecanizadas hacia la mitad de la sección estrecha de la barra de test de acuerdo con el dibujo de la Figura 1. Las entalladuras tienen 2 mm de profundidad, lo que significa que la sección transversal en la localización de las entalladuras se reduce de 10 x 4 mm a 6 x 4 mm. El radio de la entalladura es 0,25 mm. El test de las barras de tracción se realiza de acuerdo con el estándar ISO 527. La velocidad del test de tracción es 5 mm/min. Durante el test, se registran las medidas de fuerza y desplazamiento. La fuerza de rotura se utiliza directamente como medida de la resistencia al fallo del material.

15 Test de flujo en espiral instrumentado

- 20 El test de flujo en espiral se realizó utilizando una máquina de moldeo por inyección Engel 45B con una rosca de 22 mm de diámetro. Se fabricaron productos de forma espiral (véase Figura 2) (con un espesor (t) de 2 mm y anchura de 15 mm) a partir de gránulos pre-secados (10 horas a 120°C bajo vacío con nitrógeno). Los ajustes de temperatura eran 260-270°C, y la temperatura del molde 130°C. Se aplicó una velocidad de inyección de 20 mm/s. El comportamiento de flujo (α) se expresó en presión (P) (medida en el transductor de flujo PM-1) frente a la ratio de longitud de flujo (L) a espesor (t):

$$\alpha = P/(L/t)$$

- 25 La Figura 2 es un dibujo esquemático representativo de parte de la cavidad de molde del producto utilizada en el test de flujo en espiral. Para detección del frente de la masa fundida se utilizaron en el molde una serie de transductores de presión (PM-1 a PM-5).

*Preparación de la Muestra*Preparación de la composición PET por mezcladura

- 30 Las composiciones de polímero se prepararon en un extrusor de tornillos gemelos ZE 40 A UTX, de Berstorff. La temperatura del tambor se ajustó a 260-280°C, la velocidad del tornillo era 300 rpm y la producción era 180 kg/hora. Los componentes tales como PET, agente de formación de núcleos y agente de desmoldeo se dosificaron a la tolva como una mezcla previa, y las fibras de vidrio se introdujeron por un alimentador lateral en la masa fundida de polímero. Los cordones extruidos se enfriaron en agua y se granularon.

SSPC de las composiciones PET

El ejemplo comparativo CE-B se preparó como sigue:

- 35 Se realizó un tratamiento térmico de las composiciones de polímero en un Rotavapor R151 de Büchi. Se cargó un matraz de vidrio de 10 litros con 2 kg de gránulos PET y se ventiló con nitrógeno seco puro. A continuación, se redujo la presión a 100 Pa y se calentó el matraz rotativo en un baño de aceite. La temperatura de los gránulos se elevó hasta un valor comprendido entre 215°C y 235°C. Los gránulos se mantuvieron en estas condiciones durante aproximadamente 10 a 25 horas hasta que se alcanzó una RSV diana de 1,90.
- 40 Después de este periodo, se retiró el baño de aceite y los gránulos se enfriaron a la temperatura ambiente, después de lo cual se midió la RSV.

El ejemplo comparativo CE-D y los ejemplos E-1 y E-2 se realizaron como sigue:

- 45 Se realizó el tratamiento térmico de la composición de polímero en una unidad secadora de tambor de 100 litros. El secador se cargó con 45 kg de gránulos PET y la presión se redujo a 80 mbar, se ventiló con nitrógeno seco puro y se elevó la temperatura inicialmente a 120°C. Después de 1 hora a 120°C, se redujo la presión a 400 Pa y se elevó la temperatura a 135°C. Después de 1 hora, la temperatura de los gránulos se elevó a 205°C, mientras que la presión se mantenía a 4 mbar y se ventilaba con nitrógeno. Los gránulos se mantuvieron en estas condiciones durante entre aproximadamente 4 y 20 horas hasta que se hubo alcanzado una RSV diana. Después de este periodo, las muestras se enfriaron a la temperatura ambiente, y después de ello se midió la RSV.

50 Preparación de barras de test por moldeo de inyección

Se moldearon por inyección barras de test de tracción de acuerdo con el estándar ISO 527 a partir de gránulos previamente secados (10 horas a 120°C bajo vacío en corriente de nitrógeno) en una máquina de moldeo por inyección Engel 80E, con ajustes de temperatura a 260-270°C, y temperatura del molde de 140°C.

Resultados

5 *El efecto de la composición y SSPC*

Se evaluaron los efectos de la composición y SSPC sobre la distribución de pesos moleculares (Mn, Mw y Mz), recogiéndose los resultados en la Tabla 1). La composición del PET no reforzado y sin mezclar (experimento comparativo A (CE-A)) con fibra de vidrio para producir (CE-C) dio como resultado una disminución en la RSV (1,72 a 1,52) y un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares caracterizado por un aumento en las ratios Mw/Mn y Mz/Mw. Este efecto es atribuible en parte a cierta degradación del polímero (↓RSV) durante la preparación de la composición y una reacción con la fibra de vidrio (↓Mz/Mw). A medida que se efectuaba el tratamiento térmico del PET reforzado con fibras (CE-C), continuaba el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares hasta que se detuvo el SSPC cuando la RSV había alcanzado 1,90 (Mw/Mn = 5,7, Mz/Mw = 11,2) (CE-D). En contraste, el tratamiento térmico de CE-A conduce a un aumento de RSV hasta 2,35 (CE-B), y un valor Mz/Mw que se mantenía sustancialmente constante. Por esta razón, puede llegarse a la conclusión de que las fibras de vidrio utilizadas en CE-C reaccionaban con el PET durante los pasos de preparación de la composición y SSPC, como se evidenciaba en CE-D.

El efecto del tipo de fibra de vidrio

20 Se mezclaron dos fibras de vidrio (Ejemplos 1 & 2 (E-1 & E-2)) con PET y se sometieron a SSPC hasta que la viscosidad RSV hubo alcanzado aproximadamente 1,90. Los resultados indicaban que la Mz/Mw había aumentado en menos de 30% (es decir era sustancialmente la misma).

Tabla 1

Muestra	RSV	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
CE-A	1,72	22	42	67	1,9	1,6
CE-B	2,35	43	94	164	2,2	1,8
CE-C	1,52	13	34	141	2,6	4,1
CE-D	1,90	20	113	1258	5,7	11,2
E-1	1,88	29	58	111	2,0	1,9
E-2	1,90	29	59	118	2,1	2,0

Eficiencia funcional

25 La composición PET reforzada con fibra de vidrio en la que la distribución de pesos moleculares, como se caracterizaba por Mz/Mw se mantenía sustancialmente constante da como resultado un ligero deterioro en las propiedades de flujo (Figura 3), pero con una mejora proporcionalmente mayor en la fuerza de rotura (Figura 4). El efecto de esto es que puede conseguirse simultáneamente una mejora, comparada con las formulaciones convencionales, tanto en las propiedades mecánicas como en las propiedades de flujo. Estos resultados son sorprendentes, particularmente dado que el grado de fibra de vidrio utilizado corrientemente en CE-D está dirigido específicamente para uso en resinas PET y PBT, mientras que el grado HP3540 de fibra de vidrio está dirigido para uso en resinas de poliamida.

35 Se ha encontrado que la combinación mejorada de propiedades de flujo y mecánicas es particularmente ventajosa para aplicaciones de automoción, tales como intensificadores del frenado como se determina por las mejoras en la fuerza de frenado en el test de tracción con entalladura. Preferiblemente, la composición de polímero tiene una fuerza de rotura, medida utilizando el test de tracción con entalladura, mayor que 3200 N, más preferiblemente mayor que 3250 N, aún más preferiblemente mayor que 3300 N y muy preferiblemente mayor que 3350 N. Otras aplicaciones de automoción adecuadas incluyen cuerpos de válvulas de estrangulación y bombas de combustible. La combinación de propiedades mecánicas y de flujo satisfactorias hace que la composición sea adecuada también para aplicaciones electrónicas o eléctricas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una composición de polímero post-condensada en estado sólido y reforzada con fibras que comprende los pasos de:
- i) preparar una composición de polímero que comprende:
 - 5 A) poli(tereftalato de etileno) (PET) y/o poli(tereftalato de butileno) (PBT) con una $M_z/M_w < 6,0$ (determinada por cromatografía de exclusión de tamaños como se indica en la descripción), viscosidad relativa en solución (RSV) de PET menor que 1,70 (determinada de acuerdo con ISO 1628-5 por dilución de 1 gramo de polímero en 125 gramos de disolvente a 25°C, estando constituido el disolvente por 7,2 partes en peso de 2,4,6-triclorofenol y 10 partes en peso de fenol), y viscosidad relativa del PBT menor que 1,90 (determinada de acuerdo con ISO 1628-5 por dilución de 1 gramo de PBT en 100 gramos de metacresol a 25°C), fibras; y
 - 10 (B) fibras de vidrio; y
 - ii) 15 calentar la composición de polímero preparada obtenida en el paso i) en condiciones de post-condensación en estado sólido, aumentando con ello la RSV del PET a al menos 1,70 y la RSV del PBT a al menos 1,90, en tanto que el aumento en la ratio de peso molecular medio z a peso molecular medio ponderal (M_z/M_w) del PET y/o PBT post-condensado en estado sólido es menor que 100% de la ratio del PET y/o PBT utilizados para el paso i).
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aumento en M_z/M_w del PET y/o PBT utilizados en el paso i) es menor que 50% después del paso ii).
- 20 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aumento en M_z/M_w del PET y/o PBT utilizados en el paso i) es menor que 30% después del paso ii).
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la composición contiene PET.
5. Un artículo moldeado obtenido a partir de una composición obtenida con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo moldeado es un intensificador del frenado.

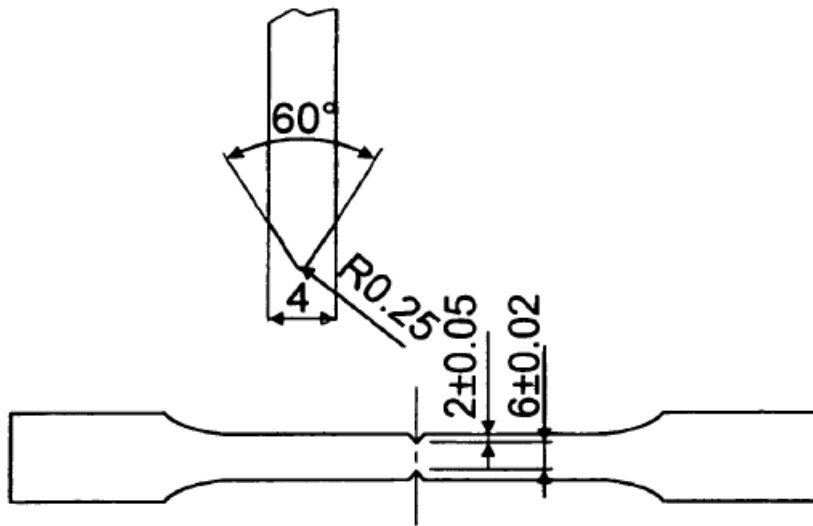


Figura 1

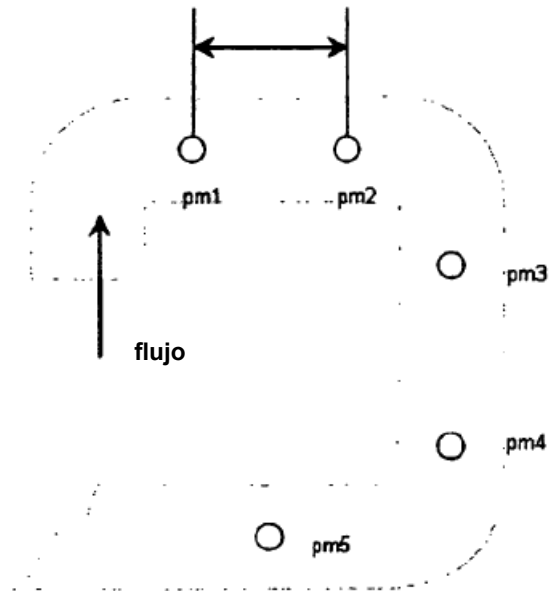


Figura 2

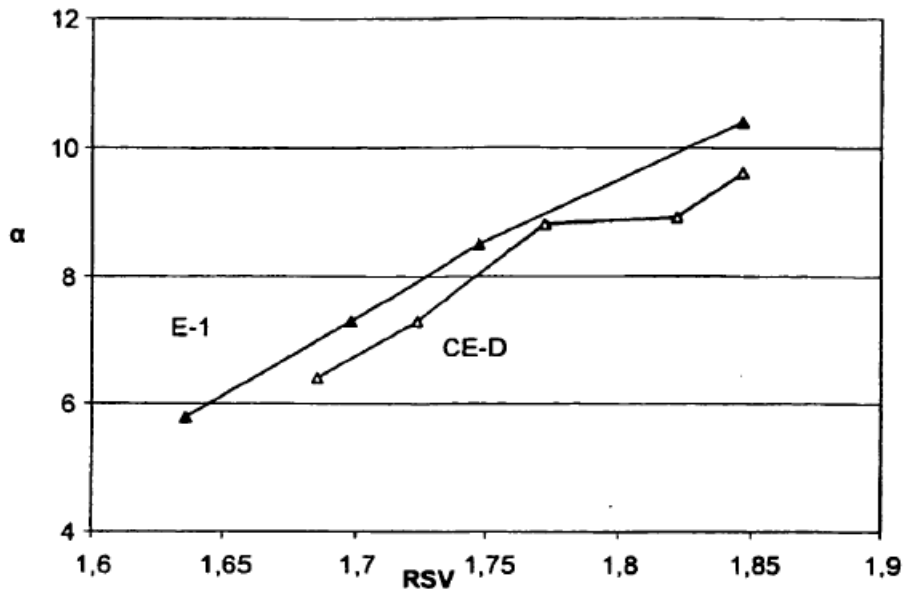


Figura 3

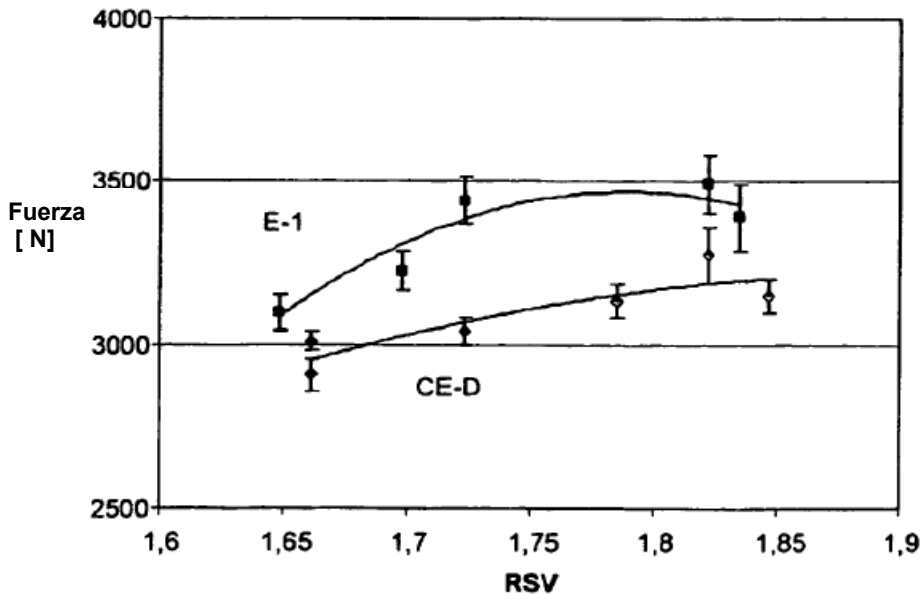


Figura 4