

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 792**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2018 PCT/EP2018/061723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2018 WO18202917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2018 E 18722550 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021 EP 3619255**

54 Título: **Material compuesto termoplástico**

30 Prioridad:

05.05.2017 FR 1754004

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

05.11.2021

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**AMEDRO, HÉLÈNE;
CORPART, JEAN-MARC;
JACQUEL, NICOLAS y
SAINT-LOUP, RENÉ**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 874 792 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

Material compuesto termoplástico

5 **Campo de la invención**

La invención está relacionada con el campo de los materiales y se refiere a un material compuesto termoplástico y a su procedimiento de fabricación, estando dicho material compuesto particularmente adaptado para el reciclaje.

10 **Antecedentes tecnológicos**

Debido a sus propiedades mecánicas, los materiales de plástico, y concretamente los polímeros termoplásticos, se usan ampliamente en la industria para la fabricación de una multitud de productos. Por tanto, los industriales buscan constantemente nuevos procedimientos que permitan mejorar las propiedades de los polímeros existentes o nuevos polímeros que presenten propiedades mejoradas.

Para ello, con el fin de aumentar la resistencia mecánica de los polímeros, se conoce incorporar en los mismos diversos compuestos con el fin de obtener materiales compuestos que presenten propiedades mecánicas mejoradas. Estos diversos compuestos desempeñan el papel de refuerzo mejorando sustancialmente el comportamiento mecánico de los polímeros en cuyo interior se incorporan. Estos refuerzos son generalmente fibras, tales como fibras naturales, fibras sintéticas, fibras de carbono o incluso fibras de vidrio.

Desde hace algunos años, el mercado de los materiales compuestos no ha parado de desarrollarse. Así, numerosos sectores de actividad, tales como el de la medicina, el deporte, el automóvil o incluso la energía verde, integran estos materiales en el diseño de sus productos.

Los materiales compuestos constituyen nuevas fuentes de innovación y ofrecen nuevas oportunidades de crecimiento para la industria. Se definen como materiales constituidos por un refuerzo y por una matriz, y se distinguen de otros productos de plástico sintéticos por características que les permiten, con propiedades de inalterabilidad y de bajo peso, poder sustituir en determinados casos a piezas metálicas.

No obstante, como cualquier material, sobre todo cuando estos últimos se producen a gran escala, se plantea inexorablemente la cuestión del reciclaje.

La heterogeneidad asociada a la propia naturaleza de los materiales compuestos les confiere un gran interés por las propiedades combinadas de la matriz y de las fibras, pero también es el parámetro que hace que sean difíciles de reciclar. Además, los materiales compuestos son anisotrópicos, es decir que sus propiedades no son iguales en todas las direcciones, y pueden contener espumas, elementos de inserción o incluso, en determinados casos, sensores. Por tanto, existe tal diversidad de materiales que han de tratarse, que su reciclaje es complicado y costoso.

Desde hace varios años, los esfuerzos se centran en los materiales compuestos constituidos por una matriz termoendurecible. Estos materiales compuestos denominados "termoduros" representan, en efecto, más del 95 % de los materiales compuestos usados en la industria. Alternativamente, comienzan a desarrollarse materiales compuestos denominados "termoplásticos" que presentan la ventaja nada despreciable de disponer de una matriz que puede fundirse y volver a conformarse, lo cual es imposible para los materiales termoduros, facilitando así las posibilidades de reciclaje.

Sin embargo, cuando se trata de disociar la fibra de la matriz con vistas a reciclar los materiales, los problemas siguen siendo los mismos para las dos familias de materiales compuestos. Las técnicas más sofisticadas en las que la matriz se descompone sin degradación de la fibra aún están en su mayor parte en una fase experimental. Se trata, por ejemplo, de técnicas tales como la solvólisis, la pirólisis o la termólisis que recurren a la química, al calor o a la termodinámica para recuperar una fibra reutilizable.

En la actualidad, las opciones técnicas para el reciclaje de los materiales compuestos son múltiples. Así, el reciclaje puede realizarse mediante métodos químicos, térmicos (excluyendo la incineración), mecánicos, mediante incineración o, como último recurso, mediante emplazamiento en vertedero.

Las técnicas mecánicas pueden consistir en triturar las piezas de materiales compuestos al final de su vida útil y, por tanto, permiten recuperar el material en forma de polvo. En determinados casos, este material vuelve a inyectarse en el campo de la transformación del plástico, para producir con el mismo piezas técnicas, pero, de una manera general, estos polvos se usan para producir volumen a bajo coste en hormigones, por ejemplo, compitiendo concretamente con la arena o el talco.

La incineración también está resultando ser una alternativa en pleno desarrollo. En este caso concreto, no se trata de un reciclaje propiamente dicho, sino más bien de una valorización ya que, al quemar los materiales compuestos

triturados, puede recuperarse de ese modo energía calorífica de la matriz, a su vez procedente del petróleo. Las fábricas de cemento, cuyos hornos pueden calentar hasta 2000 °C, son los consumidores ideales.

5 No obstante, lo cierto es que para valorizar el 90 % de los residuos de materiales compuestos que se destinan actualmente al vertedero, existe la necesidad de encontrar alternativas y de desarrollar nuevos materiales compuestos fácilmente reciclables.

10 El documento CN-A-102719059 describe un material compuesto termoplástico adaptado para el reciclaje que comprende un poliéster termoplástico reforzado con fibras de poliéster.

Por tanto, supone un mérito del solicitante haber puesto a punto, tras numerosas investigaciones, un material compuesto totalmente termoplástico que presenta una facilidad de reciclaje nunca antes alcanzada, pudiendo dicho material compuesto reciclarse completamente sin que sea necesario separar las fibras de la matriz.

15 Resumen de la invención

Por tanto, un primer objeto de la invención se refiere a un material compuesto termoplástico que comprende:

- una matriz de polímero termoplástico, comprendiendo dicha matriz un poliéster termoplástico amorfo que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,32 y como máximo 0,75, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- fibras de polímero termoplástico, comprendiendo dichas fibras un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

Un segundo objeto se refiere a un procedimiento de fabricación de un material compuesto termoplástico, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas de:

- a) proporcionar una matriz de polímero tal como se describió anteriormente,
- b) proporcionar fibras de polímero tal como se describieron anteriormente,
- c) preparar un material compuesto termoplástico a partir de dicha matriz y de dichas fibras.

40 El material compuesto termoplástico según la invención es totalmente termoplástico, tanto la matriz como el refuerzo de fibras, y tiene concretamente la ventaja de obtener facilidades de reciclaje nunca antes alcanzadas.

En efecto, el carácter totalmente termoplástico del material compuesto según la invención permite concretamente evitar la etapa de separación habitualmente puesta en práctica. Por tanto, el reciclaje es más eficiente, menos costoso y permite obtener no ya un material compuesto sino un material uniforme termoplástico que podrá usarse para una multitud de aplicaciones plásticas. En cuanto al reciclaje y la valorización de los materiales, y concretamente de los materiales termoplásticos, el material compuesto termoplástico según la invención se inscribe por tanto como un gran avance tecnológico.

Descripción detallada

50 Por tanto, un primer objeto de la invención se refiere a un material compuesto termoplástico que comprende:

- una matriz de polímero termoplástico, comprendiendo dicha matriz un poliéster termoplástico amorfo que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,32 y como máximo 0,75, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- fibras de polímero termoplástico, comprendiendo dichas fibras un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

Por tanto, el material compuesto termoplástico según la invención comprende una matriz termoplástica que comprende un poliéster termoplástico amorfo.

Más particularmente, se trata de un poliéster termoplástico que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,32 y como máximo 0,75.

El poliéster termoplástico carece de unidades de diol alifático no cíclico o comprende una baja cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico.

Por "baja cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico" se entiende concretamente una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5 %. Según la invención, esta cantidad molar representa la razón de la suma de las unidades de diol alifático no cíclico, pudiendo ser estas unidades idénticas o diferentes, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster.

De una manera ventajosa, la cantidad molar de unidad de diol alifático no cíclico es inferior al 1 %. Preferiblemente, el poliéster carece de unidad de diol alifático no cíclico y, más preferiblemente, carece de etilenglicol.

Un diol alifático no cíclico puede ser un diol alifático no cíclico lineal o ramificado. También puede ser un diol alifático no cíclico saturado o insaturado. Además del etilenglicol, el diol alifático no cíclico lineal saturado puede ser, por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y/o 1,10-decanodiol. Como ejemplo de diol alifático no cíclico ramificado saturado, puede mencionarse 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, propilenglicol y/o neopentilglicol. Como ejemplo de diol alifático insaturado, puede mencionarse, por ejemplo, cis-2-buteno-1,4-diol.

A pesar de la baja cantidad de diol alifático no cíclico y, por tanto, de etilenglicol, usado para la síntesis, se obtiene un poliéster termoplástico que presenta una alta viscosidad reducida en disolución y en el que la isosorbida está particularmente bien incorporada.

El monómero (A) es un 1,4:3,6-dianhidrohexitol que puede ser isosorbida, isomanida, isoidida o una de sus mezclas. Preferiblemente, el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es isosorbida.

La isosorbida, la isomanida y la isoidida pueden obtenerse respectivamente mediante deshidratación de sorbitol, manitol e iditol. En lo que se refiere a la isosorbida, se comercializa por el solicitante con el nombre de marca POLYSORB® P.

El diol alicíclico (B) también se denomina diol alifático y cíclico. Se trata de un diol que puede elegirse concretamente de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles. Muy preferiblemente, el diol alicíclico (B) es 1,4-ciclohexanodimetanol. El diol alicíclico (B) puede estar en la configuración cis, en la configuración trans o puede ser una mezcla de dioles en la configuración cis y trans.

La razón molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) distintas de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), es decir $(A)/[(A)+(B)]$, es de al menos 0,32 y como máximo 0,75. De esta manera, el poliéster termoplástico es amorfo y se caracteriza por una ausencia de líneas de difracción a los rayos X y por una ausencia de un pico de fusión endotérmico en el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Un poliéster termoplástico amorfo particularmente adaptado para el material compuesto termoplástico comprende:

- una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 16 al 54 %;
- una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) distintas de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 5 al 30 %;
- una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55 %.

Las cantidades de las diferentes unidades en el poliéster pueden determinarse mediante 1H-RMN o mediante análisis cromatográfico de la mezcla de monómeros procedentes de una metanólisis o de una hidrólisis completa del poliéster; preferiblemente las cantidades se determinan mediante 1H-RMN.

El experto en la técnica puede encontrar fácilmente las condiciones de análisis para determinar las cantidades de cada una de las unidades del poliéster. Por ejemplo, a partir de un espectro de RMN de un poli(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida), los desplazamientos químicos relativos al 1,4-ciclohexanodimetanol están comprendidos entre 0,9 y 2,4 ppm y entre 4,0 y 4,5 ppm, los desplazamientos químicos relativos al ciclotereftalato están comprendidos entre 7,8 y 8,4 ppm y los desplazamientos químicos relativos a la isosorbida están comprendidos entre 4,1 y 5,8 ppm. La integración de cada señal permite determinar la cantidad de cada unidad del poliéster.

Los poliésteres termoplásticos amorfos usados según la invención presentan una temperatura de transición vítrea que va de 116 a 200 °C, por ejemplo de 140 a 190 °C.

- 5 La temperatura de transición vítrea se mide mediante los métodos clásicos y concretamente un método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El protocolo experimental se detalla en la parte de ejemplos a continuación.

10 El poliéster termoplástico amorfo presenta concretamente una claridad L^* superior a 40. La claridad se entiende en el sentido de los valores de coloración de Hunter en los que se deriva de la luminancia de la superficie del objeto. Ventajosamente, la claridad L^* es superior a 55, preferiblemente superior a 60, muy preferiblemente superior a 65, por ejemplo superior a 70. El parámetro L^* puede determinarse con la ayuda de un espectrofotómetro, usando el modelo de CIE Lab.

15 Finalmente, la viscosidad reducida en disolución es superior a 50 ml/g e inferior a 120 ml/g, pudiendo medirse esta viscosidad con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25 °C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130 °C con agitación, siendo la concentración del polímero introducido de 5 g/l.

20 El carácter amorfo de los poliésteres termoplásticos usados según la presente invención se caracteriza por la ausencia de líneas de difracción a los rayos X así como por la ausencia de un pico de fusión endotérmico en el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

25 Según una realización particular, el material compuesto termoplástico según la invención comprende del 20 al 70 % en peso de matriz de poliéster termoplástico amorfo tal como se describió anteriormente, preferiblemente del 30 al 60 % en peso.

Según una realización, la matriz termoplástica del material compuesto según la invención está constituida esencialmente por poliéster termoplástico amorfo.

30 El material compuesto termoplástico según la invención también comprende fibras termoplásticas que comprenden un poliéster termoplástico semicristalino.

35 El término "fibras", tal como se usa en la presente invención, es sinónimo de los términos filamentos e hilos, por lo que incluyen los mono o multifilamentos continuos o discontinuos, los multifilamentos no retorcidos o entrecruzados, los hilos de base. Además, el término "fibras" también se usa independientemente del aspecto en el que se encuentran las fibras, a saber en forma de material tejido o no tejido.

40 Las fibras de poliéster termoplástico semicristalino desempeñan el papel de refuerzo en el interior del material compuesto termoplástico según la invención.

Más particularmente, el poliéster termoplástico semicristalino usado para obtener las fibras es un poliéster termoplástico que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

50 El monómero (A) y el diol alicíclico (B) son tal como se describieron anteriormente para el poliéster termoplástico amorfo.

La razón molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) distintas de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), es decir $(A)/[(A)+(B)]$, es de al menos 0,05 y como máximo 0,30. Ventajosamente, esta razón es de al menos 0,1 y como máximo 0,28, y muy particularmente esta razón es de al menos 0,15 y como máximo 0,30.

Un poliéster termoplástico semicristalino particularmente adaptado para obtener las fibras según la invención comprende:

- una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 2,5 al 15 % en moles;
- una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) distintas de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 30 al 42,5 % en moles;
- una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55 % en moles.

Las fibras obtenidas con los poliésteres termoplásticos semicristalinos descritos anteriormente presentan ventajosamente una temperatura de fusión que va de 210 a 295 °C, por ejemplo de 240 a 285 °C.

Además, los poliésteres termoplásticos semicristalinos presentan una temperatura de transición vítrea que va de 85 a 120 °C, por ejemplo de 90 a 115 °C.

5 Las temperaturas de transición vítrea se miden mediante los métodos clásicos, concretamente usando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El protocolo experimental también se detalla en la parte de ejemplos a continuación.

10 Ventajosamente, el poliéster termoplástico semicristalino presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferiblemente superior a 20 J/g, consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este poliéster a un tratamiento térmico a 170 °C durante 16 horas y después evaluar el calor de fusión mediante DSC calentando la muestra a 10 °C/min.

15 El poliéster termoplástico semicristalino usado según la invención presenta concretamente una claridad L* superior a 40. Ventajosamente, la claridad L* es superior a 55, preferiblemente superior a 60, muy preferiblemente superior a 65, por ejemplo superior a 70. El parámetro L* puede determinarse con la ayuda de un espectrofotómetro, usando el modelo de CIE Lab.

20 Finalmente, la viscosidad reducida en disolución de dicho poliéster termoplástico semicristalino es superior a 50 ml/g y preferiblemente inferior a 120 ml/g, pudiendo medirse esta viscosidad con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25 °C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130 °C con agitación, siendo la concentración del polímero introducido de 5 g/l.

25 Tal como se desarrolló anteriormente para la matriz termoplástica, esta prueba de medición de la viscosidad reducida en disolución, según la elección de los disolventes y de la concentración de los polímeros usados, está perfectamente adaptada para determinar la viscosidad del polímero termoplástico semicristalino.

30 El carácter semicristalino de los poliésteres termoplásticos usados según la presente invención se caracteriza cuando estos últimos, tras un tratamiento térmico de 16 h a 170 °C, presentan líneas de difracción a los rayos X o un pico de fusión endotérmico en el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

35 A partir del poliéster termoplástico semicristalino tal como se definió anteriormente, las fibras según la invención pueden obtenerse según los métodos conocidos por el experto en la técnica tales como, por ejemplo, el método de hilado por vía en estado fundido o mediante procedimientos en disolución (también denominados por vía húmeda o por vía seca). De una manera preferible, las fibras se obtienen mediante el método de hilado por vía en estado fundido.

40 Las fibras pueden ser indistintamente fibras tejidas, fibras no tejidas o una mezcla de fibras tejidas y no tejidas. Un material no tejido puede estar constituido por un velo, una tela, una capa o incluso un colchón de fibras distribuidas direccionalmente o de manera aleatoria y cuya cohesión interna se garantiza mediante métodos mecánicos, físicos o químicos o incluso mediante una combinación de estos métodos. Un ejemplo de cohesión interna puede ser la adhesión y da lugar a la obtención de una tela no tejida, pudiendo dicha tela no tejida ponerse a continuación en forma de una estera de fibras.

45 Según una realización particular, las fibras del material compuesto termoplástico son fibras tejidas. El tejido de dichas fibras puede realizarse según un entrecruzamiento de tipo tafetán, sarga, satén o incluso unidireccional, y preferiblemente según un entrecruzamiento de tipo tafetán.

50 Según otra realización, las fibras del material compuesto termoplástico son no tejidas. El material no tejido de fibras puede obtenerse según las técnicas conocidas por el experto en la técnica tales como la vía seca, la vía en estado fundido, la vía húmeda o el hilado rápido (en inglés "*flash spinning*"). A modo de ejemplo, la formación de fibras no tejidas por vía seca puede realizarse concretamente mediante calandrado o mediante un procedimiento aerodinámico (en inglés, "*airlaid*"). Con respecto a la obtención por vía en estado fundido, puede realizarse mediante extrusión (en inglés "*spinbonding technology*" o "*spunbonded fabric*") o mediante extrusión-soplado (en inglés, "*melt-blown*").

55 Las fibras de poliéster según la invención presentan propiedades muy buenas, tanto desde el punto de vista mecánico como térmico, y constituyen un refuerzo destacado particularmente adaptado para un material compuesto termoplástico. En efecto, las fibras según la invención presentan, por ejemplo, una mejora de las propiedades mecánicas tales como el alargamiento a la rotura o incluso la tenacidad en comparación con fibras poliméricas habituales.

60 Además, el uso de las fibras según la invención para la fabricación de un material compuesto termoplástico es particularmente ventajoso ya que también permite evitar el fenómeno de putrefacción que puede producirse algunas veces con determinadas fibras naturales.

65

Según una realización, el material compuesto termoplástico comprende del 30 al 80 % en peso de fibras de poliéster termoplástico semicristalino tal como se describieron anteriormente, preferiblemente del 40 al 70 % en peso.

5 Según una realización, las fibras termoplásticas del material compuesto según la invención están constituidas esencialmente por poliéster termoplástico semicristalino.

Según una realización, el material compuesto termoplástico está constituido esencialmente por una matriz termoplástica tal como se definió anteriormente y por fibras termoplásticas tal como se definieron anteriormente.

10 El material compuesto termoplástico según la invención es particularmente ventajoso. Representando un avance con respecto a los materiales compuestos actuales, el material compuesto termoplástico según la invención es totalmente termoplástico, tanto la matriz como el refuerzo de fibras, teniendo como consecuencia directa obtener facilidades de reciclaje nunca antes alcanzadas. Por tanto, los inventores han constatado de una manera
15 totalmente inédita que la proximidad química de la matriz y de las fibras según la invención permite obtener, durante un calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de fusión (T_f) de las fibras, reacciones de transesterificación entre dicha matriz y dichas fibras, dando lugar de ese modo a un material termoplástico que comprende fases compatibles, incluso completamente homogéneas según las condiciones de reciclaje usadas.

20 Hasta ahora, para el reciclaje, aunque puedan fundirse sus matrices, los materiales compuestos termoplásticos presentaban las mismas dificultades en cuanto a la separación de fibras/matriz que los materiales compuestos termodúctiles. Ahora bien, al ser el material compuesto según la invención totalmente termoplástico, se evita la etapa de separación habitualmente puesta en práctica. Por tanto, el reciclaje es más eficiente, menos costoso y permite obtener no ya un material compuesto sino un material uniforme termoplástico que podrá usarse para una multitud de aplicaciones plásticas. En cuanto al reciclaje y la valorización de los materiales, y concretamente de los materiales
25 termoplásticos, el material compuesto termoplástico según la invención se inscribe por tanto como un gran avance tecnológico. Entendiéndose que el material compuesto según la invención presenta al menos las mismas propiedades mecánicas que un material compuesto termoplástico que se compone de refuerzos habitualmente usados hasta ahora.

30 El poliéster termoplástico amorfo particularmente adaptado para la obtención de la matriz termoplástica puede prepararse mediante un procedimiento de síntesis que comprende:

- una etapa de introducción en un reactor de monómeros que comprenden al menos un 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos un diol alicíclico (B) distinto de los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles (A) y al menos un ácido tereftálico (C), siendo la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ de al menos 0,32 y como máximo 0,75 y yendo la razón $((A)+(B))/(C)$ de 1,05 a 1,5, careciendo dichos monómeros de diol alifático no cíclico o comprendiendo, con respecto a la totalidad de los monómeros introducidos, una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5 %;
- una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico;
- una etapa de polimerización de dichos monómeros para formar el poliéster, consistiendo dicha etapa en:
 - una primera fase de oligomerización durante la cual se agita el medio de reacción bajo atmósfera inerte a una temperatura que va de 265 a 280 °C, ventajosamente de 270 a 280 °C, por ejemplo de 275 °C;
 - una segunda fase de condensación de los oligómeros durante la cual se agitan los oligómeros formados a vacío a una temperatura que va de 278 a 300 °C, con el fin de formar el poliéster, ventajosamente de 280 a 290 °C, por ejemplo de 285 °C;
- una etapa de recuperación del poliéster termoplástico.

Esta primera fase del procedimiento se realiza en atmósfera inerte, es decir, bajo atmósfera de al menos un gas inerte. Este gas inerte puede ser concretamente nitrógeno molecular. Esta primera fase puede realizarse bajo un flujo de gas y también puede realizarse a presión, por ejemplo a una presión comprendida entre 1,05 y 8 bares.

50 Preferiblemente, la presión va de 3 a 8 bares, muy preferiblemente de 5 a 7,5 bares, por ejemplo 6,6 bares. En estas condiciones de presión preferidas, se favorece la reacción del conjunto de los monómeros entre sí, limitando la pérdida de monómeros durante esta fase.

55 Previamente a la primera fase de oligomerización, preferiblemente se realiza una etapa de desoxigenación de los monómeros. Esta puede realizarse, por ejemplo, una vez introducidos los monómeros en el reactor, realizando un vacío y después introduciendo en el mismo un gas inerte tal como nitrógeno. Este ciclo de vacío-introducción de gas inerte puede repetirse varias veces, por ejemplo de 3 a 5 veces. Preferiblemente, este ciclo de vacío-nitrógeno se realiza a una temperatura de entre 60 y 80 °C con el fin de que los reactivos, y concretamente los dioles, se fundan totalmente. Esta etapa de desoxigenación presenta la ventaja de mejorar las propiedades de coloración del poliéster obtenido al final del procedimiento.

60 La segunda fase de condensación de los oligómeros se realiza a vacío. La presión puede disminuir a lo largo de esta segunda fase de manera continua usando rampas de disminución de presión, por escalones o incluso usando una combinación de rampas de disminución de presión y de escalones. Preferiblemente, al final de esta segunda fase la presión es inferior a 10 mbar, muy preferiblemente inferior a 1 mbar.

La primera fase de la etapa de polimerización tiene preferiblemente una duración que va de 20 minutos a 5 horas. Ventajosamente, la segunda fase tiene una duración que va de 30 minutos a 6 horas, consistiendo el comienzo de esta fase en el momento en el que se pone el reactor a vacío, es decir, a una presión inferior a 1 bar.

El procedimiento comprende además una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico. Esta etapa puede realizarse previamente o durante la etapa de polimerización descrita anteriormente.

Por sistema catalítico se entiende un catalizador o una mezcla de catalizadores, eventualmente disperso(s) o fijado(s) sobre un soporte inerte.

El catalizador se usa en cantidades adaptadas para obtener un polímero de alta viscosidad para la obtención de la composición de polímero.

Ventajosamente, durante la fase de oligomerización se usa un catalizador de esterificación. Este catalizador de esterificación puede elegirse de los derivados de estaño, de titanio, de circonio, de hafnio, de cinc, de manganeso, de calcio, de estroncio, catalizadores orgánicos tales como el ácido para-toluenosulfónico (APTS), el ácido metanosulfónico (AMS) o una mezcla de estos catalizadores. A modo de ejemplo de tales compuestos, pueden mencionarse los facilitados en la solicitud US2011282020A1 en los párrafos [0026] a [0029], y en la página 5 de la solicitud WO 2013/062408 A1.

Preferiblemente, durante la primera fase de transesterificación se usa un derivado de cinc, o un derivado de manganeso, de estaño o de germanio.

A modo de ejemplo de cantidades másicas, pueden usarse de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de oligomerización, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Al final de la transesterificación, el catalizador de la primera etapa puede bloquearse opcionalmente mediante la adición de ácido fosforoso o de ácido fosfórico, o bien como en el caso del estaño (IV) reducirse mediante fosfitos tales como el fosfito de trifenilo o los fosfitos de tris(nonilfenilo) o los mencionados en el párrafo [0034] de la solicitud US2011282020A1.

La segunda fase de condensación de los oligómeros puede realizarse opcionalmente con la adición de un catalizador. Este catalizador se elige ventajosamente de los derivados de estaño, preferiblemente de estaño, de titanio, de circonio, de germanio, de antimonio, de bismuto, de hafnio, de magnesio, de cerio, de cinc, de cobalto, de hierro, de manganeso, de calcio, de estroncio, de sodio, de potasio, de aluminio, de litio o de una mezcla de estos catalizadores. Ejemplos de tales compuestos pueden ser, por ejemplo, los facilitados en la patente EP 1882712 B1 en los párrafos [0090] a [0094].

Preferiblemente, el catalizador es un derivado de estaño, de titanio, de germanio, de aluminio o de antimonio.

A modo de ejemplo de cantidades másicas, pueden usarse de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de condensación de los oligómeros, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Muy preferiblemente, se usa un sistema catalítico durante la primera fase y la segunda fase de polimerización. Dicho sistema está ventajosamente constituido por un catalizador a base de estaño o por una mezcla de catalizadores a base de estaño, titanio, germanio y aluminio.

A modo de ejemplo, puede usarse una cantidad másica de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Según el procedimiento de preparación, se usa ventajosamente un antioxidante durante la etapa de polimerización de los monómeros. Estos antioxidantes permiten reducir la coloración del poliéster obtenido. Los antioxidantes pueden ser antioxidantes primarios y/o secundarios. El antioxidante primario puede ser un fenol con impedimento estérico tal como los compuestos Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultrinox® 210, Ultrinox® 276, Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076 o un fosfonato tal como Irgamod® 195. El antioxidante secundario puede ser compuestos fosforados trivalentes tales como Ultrinox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ o Irgafos 168.

También es posible introducir, como aditivo de polimerización en el reactor, al menos un compuesto susceptible de limitar las reacciones parásitas de eterificación tal como acetato de sodio, hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de tetraetilamonio.

Finalmente, el procedimiento comprende una etapa de recuperación del poliéster al final de la etapa de polimerización. El poliéster termoplástico así recuperado puede servir a continuación de matriz termoplástica en el procedimiento descrito según la invención.

Un poliéster semicristalino particularmente adaptado para la obtención de las fibras termoplásticas puede prepararse mediante un procedimiento de síntesis tal como se describió anteriormente pero, como variante, con una razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ de al menos 0,05 y como máximo 0,30, comprendiendo también dicho procedimiento una etapa de aumento de la masa molar.

5 La etapa de aumento de la masa molar se realiza mediante polimerización posterior y puede consistir en una etapa de policondensación en estado sólido (PCS) del poliéster termoplástico semicristalino o en una etapa de extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino en presencia de al menos un extendedor de cadena.

10 Por tanto, según una primera variante, la etapa de polimerización posterior se realiza mediante PCS.

La PCS se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero. Por tanto, para realizar la PCS, es necesario que el polímero sea semicristalino. Preferiblemente, este último presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferiblemente superior a 20 J/g, consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este polímero de viscosidad reducida en disolución más baja a un tratamiento térmico a 170 °C durante 16 horas y después evaluar el calor de fusión mediante DSC calentando la muestra a 10 K/min.

20 Ventajosamente, la etapa de PCS se realiza a una temperatura que va de 190 a 280 °C, preferiblemente que va de 200 a 250 °C, debiendo realizarse imperativamente esta etapa a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliéster termoplástico semicristalino.

La etapa de PCS puede realizarse en atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o bajo argón o a vacío.

25 Según una segunda variante, la etapa de polimerización posterior se realiza mediante extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino en presencia de al menos un extendedor de cadena.

El extendedor de cadena es un compuesto que comprende dos funciones susceptibles de reaccionar, en extrusión reactiva, con funciones alcohol, ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico del poliéster termoplástico semicristalino. El extendedor de cadena puede elegirse, por ejemplo, de los compuestos que comprenden dos funciones isocianato, isocianurato, lactama, lactona, carbonato, epoxi, oxazolina e imida, pudiendo dichas funciones ser idénticas o diferentes. La extensión de cadena del poliéster termoplástico puede realizarse en cualquier reactor adecuado para mezclar un medio muy viscoso con una agitación suficientemente dispersiva como para garantizar una buena superficie de contacto entre el material fundido y la atmósfera gaseosa del reactor. Un reactor particularmente adaptado para esta etapa de tratamiento es la extrusión.

La extrusión reactiva puede realizarse en una prensa extrusora de cualquier tipo, concretamente una prensa extrusora de un solo husillo, una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria o una prensa extrusora de doble husillo contrarrotatoria. No obstante, se prefiere realizar esta extrusión reactiva usando una prensa extrusora corrotatoria.

La etapa de extrusión reactiva puede realizarse:

- introduciendo el polímero en la prensa extrusora de manera que se hace que se funda dicho polímero;
- después introduciendo en el polímero fundido el extendedor de cadena;
- después haciendo reaccionar en la prensa extrusora el polímero con el extendedor de cadena;
- después recuperando el poliéster termoplástico semicristalino obtenido en la etapa de extrusión.

50 Durante la extrusión, la temperatura en el interior de la prensa extrusora se regula de manera que sea superior a la temperatura de fusión del polímero. La temperatura en el interior de la prensa extrusora puede ir de 150 a 320 °C.

El poliéster termoplástico semicristalino obtenido después de la etapa de aumento de masa molar se recupera y puede servir a continuación para la obtención de las fibras termoplásticas según la invención.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un material compuesto termoplástico, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas de:

- a) proporcionar una matriz de polímero termoplástico tal como se describió anteriormente,
- b) proporcionar fibras de polímero termoplástico tal como se describieron anteriormente,
- c) preparar un material compuesto termoplástico a partir de dicha matriz y de dichas fibras.

60 Según una realización, la matriz de polímero se proporciona de manera que el material compuesto termoplástico comprende del 30 al 80 % en peso de fibras de poliéster termoplástico semicristalino tal como se describieron anteriormente, preferiblemente del 40 al 70 % en peso

La etapa c) del procedimiento según la invención consiste en preparar un material compuesto termoplástico a partir de dicha matriz y de dichas fibras anteriormente descritas.

Esta etapa de preparación puede realizarse mediante mezclado o incorporación de las fibras en el interior de la matriz de poliéster seguida por una etapa de conformación. En el sentido de la presente invención, los términos “impregnación” y “humectación” son sinónimos. La incorporación puede consistir en impregnar las fibras de poliéster termoplástico semicristalino mediante la matriz de poliéster termoplástico amorfo. La incorporación según el procedimiento de la invención puede realizarse por medio de técnicas conocidas por el experto en la técnica tales como, por ejemplo, la impregnación mediante una masa fundida. Después de la impregnación, puede ponerse en práctica una etapa de conformación, pudiendo realizarse también dicha conformación según las técnicas del experto en la técnica tales como, por ejemplo, mediante compresión/estampado, mediante pultrusión, mediante baja presión a vacío o incluso mediante devanado de filamentos.

Según una realización, la incorporación se realiza mediante impregnación mediante una masa fundida y la conformación se realiza mediante compresión en caliente. Según esta realización, las fibras de poliésteres termoplásticos semicristalinos pueden estar en forma de un material tejido de tafetán que puede recortarse y colocarse entre dos láminas de matriz amorfa. Después se coloca el conjunto en una prensa, vuelve a calentarse por encima de la T_g de la matriz y se prensa con el fin de obtener una placa cuyas fibras están impregnadas por la matriz.

A continuación vuelve a calentarse el conjunto y se coloca en un molde frío. Después del prensado y el enfriamiento, el conjunto obtenido constituye el material compuesto termoplástico, las fibras de poliéster termoplástico semicristalino están perfectamente incorporadas en la matriz de poliéster termoplástico amorfo y dicho material compuesto es particularmente resistente.

Por tanto, el procedimiento según la invención es particularmente ventajoso ya que permite obtener un material compuesto totalmente termoplástico, tanto la matriz como el refuerzo de fibras, lo que conlleva la obtención de facilidades de reciclaje nunca antes alcanzadas.

El material compuesto termoplástico según la invención encuentra por tanto una aplicación totalmente particular en la fabricación de objetos o de artículos de plástico y, por tanto, puede ser útil en numerosos sectores de actividad, tales como el del automóvil, la aeronáutica, el naval, la construcción o incluso el deporte. En efecto, podrán servir, por ejemplo, para fabricar piezas de equipamiento para automóviles, tales como interiores de puertas, cascos de barco o incluso para fabricar materiales de construcción.

Los materiales compuestos termoplásticos según la invención también encontrarán una aplicación totalmente en particular para la fabricación de piezas en los sectores en los que se busca la reducción global del peso de las estructuras.

La invención se comprenderá mejor con la ayuda de los siguientes ejemplos que se pretende que sean meramente ilustrativos y que no limitan en absoluto el alcance de protección.

Ejemplos

Las propiedades de los polímeros se estudiaron con las siguientes técnicas:

Viscosidad reducida en disolución

La viscosidad reducida en disolución se evaluó con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25 °C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130 °C con agitación, siendo la concentración del polímero introducido de 5 g/l.

DSC

Las propiedades térmicas de los poliésteres se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC): en primer lugar se calienta la muestra bajo atmósfera de nitrógeno en un crisol abierto de 10 a 320 °C (10 °C.min⁻¹), se enfría a 10 °C (10 °C.min⁻¹) y después vuelve a calentarse a 320 °C en las mismas condiciones que la primera etapa. Las temperaturas de transición vítrea se tomaron en el punto medio (en inglés, “*mid-point*”) del segundo calentamiento. Las temperaturas de fusión eventuales se determinan en el pico endotérmico (comienzo del pico (en inglés, “*onset*”)) en el primer calentamiento.

Asimismo, la determinación de la entalpía de fusión (área bajo la curva) se realiza en el primer calentamiento.

Para los ejemplos ilustrativos presentados a continuación, se usaron los siguientes reactivos:

1,4-Ciclohexanodimetanol (pureza del 99 %, mezcla de isómeros *cis* y *trans*)

Isosorbida (pureza >99,5 %) Polysorb® P de Roquette Frères

Ácido tereftálico (pureza >99 %) de Acros

Irganox® 1010 de BASF AG

Óxido de dibutil-estaño (pureza del 98 %) de Sigma Aldrich

Preparación de un material compuesto termoplástico

A. Preparación de fibras termoplásticas

1) Polimerización

El poliéster termoplástico **P1** es un poliéster termoplástico semicristalino preparado según el siguiente modo operatorio, con una razón molar de unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de monómeros de dioles, es decir (A) a la que deben añadirse las unidades de dioles alicíclicos (B) distintas de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), es decir $(A)/[(A)+(B)]$, de al menos 0,05 y como máximo 0,30.

Por tanto, en un reactor de 7,5 l, se añaden 1432 g (9,9 mol) de 1,4-ciclohexanodimetanol, 484 g (3,3 mol) de isosorbida, 2000 g (12,0 mol) de ácido tereftálico, 1,65 g de Irganox 1010 (antioxidante) y 1,39 g de óxido de dibutil-estaño (catalizador). Se realizan 4 ciclos de vacío-nitrógeno una vez que la temperatura del medio de reacción es de 60 °C.

A continuación se calienta la mezcla de reacción a 240 °C (4 °C/min) a 6,6 bares de presión y con agitación constante (150 r.p.m.) hasta obtener una tasa de esterificación del 40 %. Se estima la tasa de esterificación a partir de la masa de destilado recogida. Una vez alcanzada esta tasa, se lleva la temperatura de la mezcla de reacción a 250 °C hasta la obtención de una tasa de esterificación del 55 %. Una vez alcanzada esta tasa, se reduce la presión del reactor hasta la presión atmosférica y se lleva la temperatura a 260 °C hasta la obtención de una tasa de esterificación del 80 %. Después, se reduce la presión a 0,7 mbar en 120 minutos según una rampa logarítmica y se lleva la temperatura a 280 °C.

Se mantuvieron estas condiciones de vacío y de temperatura hasta obtener un aumento del par de 12,1 Nm con respecto al par inicial.

Finalmente, se cuele una varilla de polímero por la válvula del fondo del reactor, se enfría en un recipiente de agua termostata a 15 °C y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad reducida en disolución de 80,1 ml/g⁻¹.

El análisis mediante 1H-RMN del poliéster muestra que el poliéster final contiene el 17,0 % en moles de isosorbida con respecto a los dioles.

En lo que se refiere a las propiedades térmicas, el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de 96 °C, una temperatura de fusión de 253 °C con una entalpía de fusión de 23,2 J/g.

Se realizó una etapa de condensación posterior en fase sólida con 10 kg de estos gránulos durante 20 h a 210 °C bajo un flujo de nitrógeno (1500 l/h) para aumentar la masa molar. La resina tras la condensación en fase sólida presenta una viscosidad reducida en disolución de 103,4 ml.g⁻¹.

A continuación, pueden conformarse los gránulos de poliéster así obtenidos con el fin de obtener las fibras termoplásticas.

2) Conformación

Se secan los gránulos de poliéster **P1** obtenidos en la etapa 1) de polimerización a 140 °C bajo nitrógeno con el fin de alcanzar una tasa de humedad residual de los gránulos inferior a 300 ppm y concretamente de 105 ppm.

Después se introducen los gránulos en una prensa extrusora que presenta 5 zonas de calentamiento: 300 °C para la zona de introducción de los gránulos, 295 °C en la zona 2, 290 °C en la zona 3, 285 °C en la zona 4, 280 °C en la zona 5 y 278 °C en el tubo, en la bomba de arrastre del material y en el filtro para eliminar los geles y el cabezal de hilado (en el sentido de circulación del flujo de material fundido).

El cabezal empleado para este ejemplo permite conformar mono o multifilamentos. Según este ejemplo, el cabezal de hilera comprende 10 orificios con un caudal regulado de manera que se tiene un caudal de material por orificio de 1,5 g/minuto con un diámetro de capilar de 0,5 mm y una velocidad de arrastre de 2000 m/minuto.

En la salida del cabezal de hilado, una corriente de aire a 25 °C enfría los diferentes filamentos que se juntan en el punto de convergencia y después se devanan por medio de una bobinadora.

A continuación se instalan estas bobinas en un telar con el fin de obtener un tejido de tipo tafetán. De este modo se obtienen fibras termoplásticas tejidas de tipo tafetán.

B. Preparación de la matriz termoplástica

1. Polimerización

Con el fin de obtener la matriz termoplástica, se preparó un segundo poliéster termoplástico **P2** según el mismo modo operatorio que el poliéster **P1**. Este segundo poliéster **P2** es un poliéster termoplástico amorfo. Las cantidades de los compuestos usados se detallan en la tabla 1 a continuación:

COMPUESTOS		P2
	1,4-Ciclohexanodimetanol	859 g (6 mol)
	Isosorbida	871 g (6 mol)
	Ácido tereftálico	1800 g (10,8 mol)
	Irganox 1010 (antioxidante)	1,5 g
	Óxido de dibutil-estaño (catalizador)	1,23 g

Tabla 1

La resina así obtenida con el poliéster **P2** tiene una viscosidad reducida en disolución de 54,9 ml/g⁻¹.

El análisis mediante 1H-RMN del poliéster muestra que el poliéster final contiene el 44 % en moles de isosorbida con respecto a los dioles. En lo que se refiere a las propiedades térmicas, el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de 125 °C.

Después del análisis, el poliéster **P2** ya no está caracterizado por la presencia de líneas de difracción a los rayos X así como por la presencia de un pico de fusión endotérmico en el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), ni siquiera después de un tratamiento térmico de 16 h a 170 °C. Por tanto, el poliéster **P2** es amorfo.

2. Conformación

Se secan los gránulos **P2** a 110 °C a vacío durante 4 h. La tasa de humedad antes de la colada por extrusión es de 287 ppm. La colada por extrusión se realiza con la ayuda de una prensa extrusora Collin, equipada con una hilera plana.

Se mantienen estos gránulos bajo atmósfera seca y se dirigen directamente hacia la tolva de la prensa extrusora. Se usan las siguientes temperaturas para la extrusión del polímero **P2** sobre las fibras termoplásticas tejidas: 230 °C/225 °C/225 °C/220 °C (4 zonas de calentamiento, hilera -> alimentación). La velocidad de rotación del husillo es de 80 r.p.m. y la temperatura de los rodillos de la calandria de 50 °C.

Las láminas obtenidas tienen un grosor de 500 µm.

C. Conformación del material compuesto termoplástico

La preparación se realiza mediante prensado, realizándose dicho prensado con una prensa Carver.

Se fijan cuadrados de fibras termoplásticas tejidas según el tejido de tipo tafetán entre dos láminas extruidas a su vez dispuestas entre los platos de la prensa (tipo de piezas: placas).

Se fija la temperatura de los platos a 160 °C y se aplica una presión sobre el material con el fin de obtener una buena impregnación de las fibras termoplásticas mediante la matriz termoplástica. La masa de fibras termoplásticas tejidas es del 50 % en peso del peso total de fibras termoplásticas tejidas de tipo tafetán y de material fundido. Después de 2 minutos de contacto, se reduce la temperatura de los platos a 50 °C.

Así, se obtiene un material compuesto termoplástico en forma de placa en cuyo interior se realiza perfectamente la impregnación a pesar del carácter termoplástico de las fibras y de la matriz. Esto se explica concretamente debido al aspecto semicristalino de las fibras termoplásticas y a su temperatura de fusión más alta que la de la matriz termoplástica amorfa. Las placas así obtenidas también pueden volver a calentarse y termoconformarse en forma de bandejas, por ejemplo.

Se recortan barras en las placas así obtenidas y se miden las propiedades mecánicas. Se constata una mejora de las propiedades mecánicas con respecto a la matriz sola, concretamente en lo que se refiere a las propiedades de tracción.

Reciclaje del material compuesto termoplástico

Se trituran las piezas compuestas obtenidas, se secan a 110 °C a vacío durante 4 h (tasa de humedad de 320 ppm), se mezclan con 100 ppm de óxido de dibutil-estaño y después se extruyen con una temperatura uniforme de 280 °C antes del enfriamiento en un baño de agua fría y la granulación.

5 Un análisis por calorimetría diferencial de barrido de los gránulos así obtenidos muestra una disminución del pico de fusión a 253 °C y la aparición de una transición vítrea hacia 110 °C. Por tanto, estas observaciones demuestran la puesta en práctica de reacciones de transesterificación en el interior del material durante un calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de fusión de las fibras termoplásticas. Por tanto, durante un reciclaje a dicha temperatura, se obtiene un material que comprende fases compatibles, incluso completamente homogéneas.

10 Por tanto, el material compuesto termoplástico según la invención es particularmente ventajoso porque ya no es necesario separar las fibras de la matriz para su reciclaje. Una etapa de calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de las fibras termoplásticas permite obtener de manera sencilla un material termoplástico que a 15 continuación podrá reutilizarse para una multitud de aplicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto termoplástico que comprende:

- una matriz de polímero termoplástico, comprendiendo dicha matriz un poliéster termoplástico amorfo que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,32 y como máximo 0,75, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- fibras de polímero termoplástico, comprendiendo dichas fibras un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

2. Material compuesto termoplástico según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el diol alicíclico (B) es un diol elegido de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3- ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente 1,4-ciclohexanodimetanol.3. Material compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los poliésteres termoplásticos amorfo y semicristalino carecen de unidad de diol alifático no cíclico o comprenden una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1 %, preferiblemente el poliéster carece de unidad de diol alifático no cíclico.4. Material compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la razón molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.5. Material compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es isosorbida.6. Material compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** comprende del 20 al 70 % en peso de matriz de poliéster termoplástico amorfo, preferiblemente del 30 al 60 % en peso.7. Material compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** comprende del 30 al 80 % en peso de fibras de poliéster termoplástico semicristalino, preferiblemente del 40 al 70 % en peso.

8. Procedimiento de fabricación de un material compuesto termoplástico, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas de:

- proporcionar una matriz de polímero, siendo dicho polímero un poliéster termoplástico amorfo que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,32 y como máximo 0,75, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m): orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- proporcionar fibras de polímero, siendo dicho polímero un poliéster termoplástico semicristalino que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) distinta de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la razón $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,30, careciendo dicho poliéster de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5 %, y cuya viscosidad reducida en disolución (25 °C; fenol (50 % m) : orto-diclorobenceno (50 % m); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- preparar un material compuesto termoplástico a partir de dicha matriz y de dichas fibras.

9. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el diol alicíclico (B) es un diol elegido de 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 5 10. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** el poliéster termoplástico carece de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1 %, preferiblemente el poliéster carece de unidad de diol alifático no cíclico.
- 10 11. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es isosorbida.
12. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** la etapa de preparación se pone en práctica mediante impregnación por una masa fundida seguida por una etapa de conformación mediante compresión/estampado, mediante pultrusión, mediante baja presión a vacío o incluso mediante devanado de filamentos.
- 15