



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900299913
Data Deposito	07/05/1993
Data Pubblicazione	07/11/1994

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	D		

Titolo

ARTICOLI FORMATI DA RESINE POLIESTERE
--

Luola

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo procedimento per la preparazione di articoli formati da resine poliestere, dotati di pregiate proprietà meccaniche e di resistenza all'urto. Le resine poliestere grazie alle loro favorevoli proprietà meccaniche trovano larga applicazione nella preparazione di fibre e film. Le resine utilizzate per questa applicazione hanno valori di viscosità intrinseca in genere compresa tra 0,6 e 0,8 dl/g.

MI 93 A/009 16

Le resine vengono inoltre impiegate nei processi di blow-molding o extrusion-molding per la preparazione di bottiglie e simili contenitori a parete sottile.

Le resine utilizzate nei processi di blow-molding devono avere una viscosità intrinseca sufficientemente elevata per poter permettere la realizzazione dell'operazione di injection.

La viscosità adatta per queste applicazioni è in genere compresa tra 0,7-0,8 dl/g e viene ottenuta mediante trattamenti di regrado allo stato solido.

Per la formatura di oggetti a parete spessa o di dimensione elevata è necessario operare con resine a peso molecolare non troppo elevato al fine di poter mantenere la viscosità del fuso a valori adatti per il processo di formatura.

Le proprietà meccaniche del manufatto non sono però soddisfacenti a causa del basso peso molecolare della resina.

Si è tentato di ovviare a questa difficoltà facendo avvenire il processo di formatura in presenza di piccole quantità di composti polifunzionali miscelati alla resina fusa capaci di reagire con i gruppi terminali della resina e di accrescere così il peso molecolare della stessa.

L'impiego dei composti polifunzionali permette di ottenere oggetti formati nei quali il polimero ha valori di viscosità intrinseca sufficientemente elevati, tali da assicurare buone proprietà meccaniche e di resistenza all'urto.

La conduzione di questi processi è però di difficile realizzazione a causa della necessità di

operare con un fuso a viscosità relativamente elevata.

E' difficile inoltre controllare il processo ed ottenere manufatti con proprietà riproducibili a causa delle complesse reazioni che avvengono nel fuso.

E' sentita perciò la opportunità di disporre di processi di formatura di facile realizzazione che permettano l'ottenimento di manufatti dotati di elevate proprietà meccaniche.

Si è ora inaspettatamente trovato un processo di formatura da fuso di resine poliestere che permette di ottenere manufatti dotati di pregiate proprietà meccaniche utilizzando nella fase di formatura un fuso avente viscosità non eccessivamente elevata tale da impedire una facile processabilità della resina.

Il processo dell'invenzione comprende una fase in cui la resina poliestere fusa, addizionata di un additivo di regrado capace di accrescere il peso molecolare della resina per reazione di addizione allo stato solido con i gruppi terminali della resina, viene sottoposta a formatura in condizioni di temperatura, durata e concentrazione dell'additivo di regrado tali da non portare la viscosità intrinseca a valori maggiori di circa 0.9 dl/g ed una successiva fase in cui l'oggetto formato viene sottoposto a reazione di regrado allo stato solido fino a portare la viscosità intrinseca a valori superiori di almeno 0.1 dl/g rispetto alla viscosità del polimero prima del trattamento di regrado.

La resina utilizzata nella fase di forma da fuso ha viscosità intrinseca superiore a 0.5 dl/g ed inferiore in genere a 0.9 dl/g.

Preferibilmente la viscosità intrinseca del polimero nel manufatto finito ha valori superiori a 1.0 dl/g e compresi in genere tra 1 e 1.8 dl/g. Si è inaspettatamente trovato che il polimero del manufatto mostra, in corrispondenza di tali valori di viscosità intrinseca proprietà meccaniche particolarmente elevate per quanto riguarda soprattutto la resistenza alla rottura

e la resilienza, superiori a quelle del polimero sottoposto a processi di regrado differenti da quello del processo dell'invenzione.

Il processo dell'invenzione è particolarmente adatto per la preparazione di manufatti quali film pannelli, lastre, fogli ed in genere manufatti a parete spessa.

Per reazione di regrado allo stato solido si intende un trattamento termico effettuato sull'oggetto formato, a temperature superiori a ca. 130°C ed inferiori al punto di fusione della resina.

La durata del trattamento, la temperatura e la concentrazione dell'additivo di regrado sono scelti in maniera tale da ottenere un aumento della viscosità intrinseca di almeno 0,1 dl/g rispetto al polimero di partenza utilizzato nella fase di formatura allo stato fuso. La reazione di regrado viene condotta in corrente di gas inerte quali azoto, anidride carbonica o eventualmente sotto vuoto.

Nel caso dei film, le proprietà meccaniche vengono notevolmente migliorate se il trattamento di regrado viene effettuato sotto stiro. I rapporti di stiro utilizzabili sono in genere compresi tra 1:2 e 1:8.

Le resine poliestere utilizzabili nel processo dell'invenzione comprendono prodotti di policondensazione di acidi bicarbossilici aromatici quali ad esempio acido tereftalico o suoi esteri come ad esempio tereftalato dimetilico, acidi naftalenbicarbossilici, 5-ter. butil - 1,3 - benzodicarbossilico, con glicoli con 2-10 atomi di carbonio quali glicole etilenico, 1,4 - cicloesandiolo, 1,4 - butandiolo, idrochinone.

Sono inoltre compresi prodotti di policondensazione contenenti accanto ad unità derivanti da acido tereftalico o suoi esteri fino a 25% rispetto al totale delle unità acide, di unità derivanti da acidi bicarbossilici quali acido isoftalico, ortoftalico.

La resina poliestere può essere addizionata con altri polimeri compatibili quali ad esempio

policarbonati, poliesteri elastomerici e policaprolattone in quantità fino a ca. 20% in peso.

Si è trovato che ciò costituisce un ulteriore aspetto dell'invenzione che l'aggiunta, fino a ca. 5% in peso di composti o polimeri aventi proprietà di cristalli liquidi e contenenti gruppi reattivi con l'additivo di regrado quali i gruppi OH e NH₂ migliora ulteriormente le proprietà meccaniche (modulo elastico) degli articoli formati (film) sottoposti a regrado sotto stiro.

Gli additivi di regrado utilizzabili nel processo dell'invenzione portano all'aumento del peso molecolare della resina mediante reazioni di addizione, allo stato solido, con i gruppi terminali della resina poliesteri.

Composti preferiti sono le dianidridi degli acidi aromatici tetracarbossilici. La dianidride dell'acido piromellitico è il composto preferito. Altre dianidridi rappresentative sono quelle degli acidi 3,3', 4,4'-benzofenon - tetracarbossilico, 2,2 - bis (3,4 dicarbossifenile) propano, acido 3,3', 4,4' - bifenil tetracarbossilico, bis (3,4 dicarbossifenil) etere, bis (3,4 dicarbossifenil) sulfone e loro miscele.

Dianidridi di acidi alifatici tetracarbossilici sono pure adatte. Esempi di queste dianidridi sono la dianidride dell'acido 1,2,3,4 - ciclobutantetracarbossilico e dell'acido 2,3,4,5 - tetraidrofurano.

Di preferenza l'additivo viene miscelato alla resina in estrusore mono o bivate a temperatura tra 200°C e 350°C. Preferibilmente viene utilizzato un estrusore bivate controrotante e non intersecante. Il polimero estruso viene quindi granulato e sottoposto al processo di formatura. Additivi convenzionali possono venir incorporati nel poliesteri. Tali additivi comprendono stabilizzanti, antiossidanti, plastificanti, pigmenti, agenti nucleanti, composti antifiamma, cariche inerti o di rinforzo quali fibre di vetro.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Polibutilentereftalato avente viscosità intrinseca di 0,587 dl/g, addizionato rispettivamente con 0,3% e 0,5% in peso di dianidride piromellitica (PMDA) (polimero A e polimero B rispettivamente) viene estruso in un estrusore bivate controrotante Haake Rheocord 90 Fison a formare granuli della dimensione di ca. 3 mm. di diametro e 5 mm. di lunghezza.

Analogamente viene estruso polimero non addizionato di PMDA (polimero C).

La viscosità intrinseca dopo estrusione era:

Polimero A IV=0.599 dl/g; Polimero B IV=0.616 dl/g; Polimero C IV=0.580 dl/g;

I granuli vennero poi estrusi in un estrusore monovite munito di testa di filmatura a formare un film dello spessore di ca. 0.37 mm. che viene poi sottoposto a trattamento termico di regrado a 180° C per 64 ore, sottovuoto.

La viscosità intrinseca del polimero nei tre differenti film dopo regrado era:

Film A IV = 1.807 dl/g; Film B IV = 1.605 dl/g; Film C IV = 0.821 dl/g.

Prove meccaniche effettuate su campioni dei film hanno fornito i seguenti risultati:

		FILM		
		A	B	C
Carico a snervamento (stress at peak)	MPa	58	66	30
Carico di rottura (stress at break)	MPa	50	62	22
Allungamento a rottura	%	6.1	11.2	5.2
Modulo elastico	MPa	950	975	967
Energia a rottura	J	0.0128	0.0357	0.005

ESEMPIO 2

Film ottenuti secondo l'esempio 1 vengono sottoposti a trattamento di regrado a 170°C per 4 ore sottovuoto.

La viscosità intrinseca del polimero era:

Film A I.V. = 0.74 dl/g; Film B I.V. = 0.77 dl/g; Film C I.V. = 0.74 dl/g.

Prove meccaniche effettuate su provini dei film hanno fornito i seguenti risultati.

lust

	FILM		
	A	B	C
Carico a snervamento MPa (stress at peak)	58	59	57
Carico di rottura MPa (stress at break)	48	26	57
Allungamento a rottura %	26	147	15
Modulo elastico MPa	786	745	827
Energia a rottura J	0.091	0.54	0.054

ESEMPIO 3

Film da granuli di polietilentereftalato (PET) avente I.V. = 0.642 dl/g e preparati secondo l'esempio 1 vennero ottenuti operando secondo l'esempio 1. I film vennero riscaldati e stirati con velocità di 10 mm/min da 25° a 230°C sotto azoto e 1 bar di pressione e mantenuti sotto carico costante di 30 N tra 180° e 230°C per 30 min.

Il carico di rottura, l'allungamento a rottura ed il modulo elastico del film erano rispettivamente 147.5 MPa, 8.6% e 4700 MPa. Questi valori erano di 67.5 MPa, 8.9% e 946 MPa per il film non sottoposto a regrado/stiro.

La determinazione delle proprietà meccaniche sono state effettuate secondo la norma ASTM D - 638. La viscosità intrinseca è stata determinata in soluzione di una miscela fenolo/tetracloroetano al 60/40 in peso, a 25°C.

ESEMPIO 4

10 kg/h di una miscela al 99.5% in peso di PET cristallino avente I.V. di 0.61 dl/g e 0.5% in peso di cristalli liquidi TLCP Vectra A950 (Hoechst Celanese) previamente essicata a 140°C sotto vuoto per 10h e quindi addizionata dello 0.3% in peso di PMDA venne alimentata ad un estrusore bivate controrotante non intersecante e quindi pelletizzata.

Le condizioni di estrusione sono le seguenti:

rapporto L/D delle vite = 36

velocità di rotazione della vite = 145 rpm

temperatura del cilindro = 260°C

7

tipo di stampo = rotondo con 3mm di diametro.

5 Kg/h dei granuli così ottenuti vennero alimentati ad un estrusore monovite munito di stampo piatto adatto alla produzione di film fuso (cast film).

Le condizioni di estrusione sono le seguenti:

rapporto L/D della vite = 28

velocità di rotazione della vite = 80 rpm

temperatura del cilindro = 265°C

temperatura in testa = 275°C

Dal film così ottenuto vennero ritagliati campioni di lunghezza di 40 mm. e sottoposti a prove meccaniche in una macchina INSTRON tensile Tester (Mod. 4505) munita di camera di riscaldamento. Operando sotto azoto a 190°C per 30 min. si è proceduto con velocità di stiro di 1 mm/min fino ad ottenere un allungamento di 2 volte la lunghezza originale.

I risultanti campioni (non meno di 5) vennero poi sottoposti alla misurazione delle proprietà tensili (modulo elastico, carico di rottura e a snervamento).

Le determinazioni vennero effettuate secondo la norma ASTM D-882 impiegando un INSTRON tensile Tester (Mod. 4505).

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 1 dove vengono pure riportati i dati di film ottenuti da granuli preparati nelle condizioni del presente esempio 4 da miscele di:

- 99,5% in peso di PET cristallino (IV = 0.61 dl/g) e 0.5% in peso di TLCP Vectra A 950 (Hoechst Celanese) (confronto 1);

- 99,7% in peso di PET cristallino (IV = 0.61 dl/g) e 0.3% in peso di PMDA (confronto 2);

e da PET cristallino (IV = 0.61 dl/g): (confronto 3).

Tabella 1

PRODOTTO	PROPRIETA' MECCANICHE		
	Modulo (MPa)	Tensile strenght (MPa)	Strain at break %
Es. 4	4520	58	9
Cfr. 1	2562	94	13
Cfr. 2	2624	93	47
Cfr. 3	1637	62	50
LCP Vectra	38000	138-241	1-3

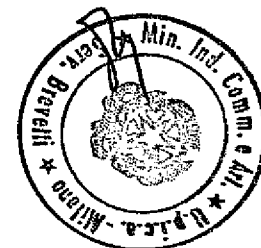
I valori di modulo elastico attesi per film ottenuti da miscele secondo l'esempio 4 ed il confronto 1, nell'ipotesi di perfetta adesione tra LCP e matrice, sarebbero stati rispettivamente di 2770 e 1790 MPa.

[Handwritten signature]

RIVENDICAZIONI

1. Articoli formati in resina poliestere ottenuti per formatura da fuso della resina avente viscosità intrinseca superiore a 0.5 dl/g ed inferiore 0.9 dl/g, contenente un additivo di regrado capace di accrescere la viscosità intrinseca della resina per reazione di addizione allo stato solido con i gruppi terminali della resina e successivo trattamento di regrado dell'oggetto formato solido a temperature superiori a ca. 130° C ma inferiori al punto di fusione della resina fino ad innalzare la viscosità intrinseca della resina a valori superiori di almeno 0.1 dl/g rispetto alla viscosità di partenza.
2. Articoli formati secondo la rivendicazione 1 ottenuti da polibutilentereftalato.
3. Articoli formati secondo la rivendicazione 1 e 2 in cui la viscosità intrinseca del polimero nell'oggetto formato dopo trattamento di regrado è superiore a 0.8 dl/g.
4. Film in polibutilentereftalato secondo le rivendicazioni 1, 2 e 3.
5. Film secondo la rivendicazione 1, 3 e 4 ottenuti mediante regrado sotto stiro
6. Film secondo la rivendicazione 1 in cui la resina è addizionata fino a circa 5% in peso di un composto o polimero con proprietà di cristallo liquido regradato sotto stiro;
7. Film secondo la rivendicazione 6 in cui l'additivo di regrado è l'anidride piromellitica.
- 8 Granuli di resina poliestere contenenti un additivo di regrado secondo la rivendicazione 1 e fino a ca. 5% in peso di un composto o polimero con proprietà di cristallo liquido.

[Handwritten signature]
Il Mandatario



10