



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 636**

51 Int. Cl.:
B32B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **95106578 .8**

86 Fecha de presentación : **02.05.1995**

87 Número de publicación de la solicitud: **0729829**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.1996**

54 Título: **Método para la producción de un material compuesto de poliolefina funcionalizada y reforzado con fibra.**

30 Prioridad: **28.02.1995 US 396122**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **Azdel, Inc.**
925 Washburn Switch Road
Shelby, North Carolina 28150, US

72 Inventor/es: **Van de Grampel, Hendrik Theodorus;**
Hou, Yongsheng;
Spencer, Dennis Odell;
Swisher, Robert Gregory y
Thimons, Thomas Vincent

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Método para la producción de un material compuesto de poliolefina funcionalizada y reforzado con fibra.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales compuestos constituidos por una poliolefina o poliolefinas que han sido químicamente modificadas y por fibras de refuerzo que son laminados, pero no extruídos, para formar un material compuesto.

10 Antecedentes de la invención

El polipropileno es una resina termoplástica popular debido a que es de peso ligero y al mismo tiempo rígida, resistente a los productos químicos y al calor y puede soportar esfuerzos de flexión repetidos. Igualmente importante es que el polipropileno es menos costoso que otros muchos materiales termoplásticos. Al tiempo que los fabricantes buscan nuevos materiales, el polipropileno sigue estando en primera línea en las aplicaciones de materiales termoplásticos. Para mejorar la resistencia, el polipropileno ha sido reforzado con fibras de vidrio en aplicaciones en automóviles, en donde el polipropileno ha sido utilizado en cubiertas de ventiladores y receptáculos de baterías. Sin embargo, dado que las normas en cuanto a economía de combustible, establecidas por la administración, llegan a ser más rigurosas, los fabricantes de automóviles están buscando formas de reducir el peso y aumentar al mismo tiempo simultáneamente la resistencia al choque de sus vehículos. Una de las formas en las cuales las compañías están cumpliendo las normas administrativas y la demanda de los usuarios consiste en utilizar polipropileno en sustitución de metales y otros materiales plásticos en interiores y exteriores de automóviles. Esta estrategia ha ayudado a reducir tanto el peso como los costes, mejorando al mismo tiempo realmente la capacidad de reciclaje del vehículo.

Aunque el polipropileno es conocido por su bajo coste y ligero peso, el mismo ha quedado por detrás de los metales y otros materiales plásticos en términos de resistencia. Si bien el refuerzo con fibras de vidrio puede aumentar drásticamente la resistencia y rigidez del polipropileno, su uso en ciertos campos ha quedado limitado. Los investigadores han buscado formas de mejorar aún más las propiedades del polipropileno reforzado. A pesar de que las fibras de vidrio son una excelente fuente de material de refuerzo, un inconveniente importante es aquel atribuido a la ausencia de interacción entre las superficies polares de las fibras de vidrio con el polipropileno no polar. El resultado es una interfase carga/polímero muy débil. Después de analizar los fallos en los materiales compuestos de polipropileno y vidrio, se ha determinado que el sitio del fallo reside en esta interfase débil. Para combatir este problema, los fabricantes han tratado las fibras de vidrio, muy poco después de su formación, con una composición, con frecuencia denominada apresto, que aporta propiedades lubricantes y protectoras en las fibras y ayuda a proporcionar resistencia y otras propiedades en los polímeros reforzados y en los productos producidos a partir de los mismos. Estos agentes de apresto ayudan a retener los manojos de vidrio y reducir la polaridad de la superficie del vidrio.

Un campo en donde el polipropileno reforzado no se ha comportado tan bien como otros materiales plásticos es el campo de las vigas de paragolpes de automóviles. Tradicionalmente, los paragolpes de automóviles han sido contruidos en metal y hasta que los requisitos de impacto a baja velocidad se convirtieron en ley para los modelos del año 1974, la mayoría de los paragolpes fueron contruidos en metal. Una vez que se aceptaron las nuevas normas, los fabricantes comenzaron a buscar las formas de satisfacer estos nuevos requisitos. Una alternativa atractiva resultó ser los paragolpes contruidos en plástico. Estos nuevos paragolpes ofrecían buena protección frente a daños y también presentaban un menor peso y una resistencia mejorada a la corrosión.

Los fabricantes de automóviles persiguieron materiales mejorados de aplicación en paragolpes que sean fuertes, ligeros y puedan retener su forma incluso cuando se moldean unidades grandes. Los materiales termoplásticos de la familia de las poliolefinas son materiales favoritos para los moldeadores, en especial el polipropileno. Sin embargo, cuando se moldea para formar una pieza grande tal como una viga de paragolpes o un tablero de instrumentos, el polipropileno no es suficientemente rígido para soportar un impacto a 8,045 kg/h (5 mph) de un vehículo. Si bien el polipropileno se puede reforzar con fibras de vidrio para mejorar su comportamiento, incluso cuando es así reforzado, el polipropileno se queda corto a la hora de cumplir los requisitos de impacto demandados por los fabricantes de automóviles.

55 Descripción del estado de la técnica

La entidad solicitante es conocedora de las siguientes patentes US y publicaciones referentes a materiales compuestos que incluyen poliolefinas, poliolefinas químicamente modificadas y fibras de refuerzo.

Pat.US No.	Inventor	Fecha de concesión	Título
3.684.645	Temple	08-15-72	GLASS FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC ARTICLE
3.713.962	Ackley	01-30-73	COMPOSITE MAT STRUCTURE
3.850.723	Ackley	11-26-74	METHOD OF MAKING A STAMPABLE REINFORCED SHEET
3.883.333	Ackley	05-13-75	METHOD AND APPARATUS FOR FORMING A UNIFORM GLASS FIBER CONTINUOUS MAT
4.277.531	Picone	07-07-81	HIGH STRENGTH FIBER GLASS REINFORCED THERMOPLASTIC SHEETS AND METHOD OF MANUFACTURING SAME INVOLVING A REVERSE BARB
4.278.720	Shannon	07-14-81	NEEDLING PROCEDURE BONDED MAT OF DIRECTIONALLY ORIENTED STRANDS
4.335.176	Baumann	06-15-82	AND RANDOMLY ORIENTED STRANDS BONDED NEEDLED FIBER GLASS THERMOPLASTIC
4.407.423	Iwanami	11-3-87	REINFORCED MATS PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE
4.755.575	Domeier	7-5-88	COMPRISING HYDROTALCITE, EVOH, AND OLEFIN RESIN PROCESS FOR PREPARING FIBER REINFORCED MOLDED
4.882.229	Hwo	11-21-89	ARTICLES BLENDS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYBUTYLENE WITH LOW DENSITY POLYPROPYLENE
4.943.607	Tanisake	7-24-90	FIBER-REINFORCED UNSATURATED POLYESTER
5.002.830	Gillis	3-26-91	FIBROUS REINFORCED MATERIALS IMPREGNATED WITH LOW VISCOSITY POLYURETHANES/ UREA FORMING
5.137.975	Kelusky	08-11-92	COMPONENTS METHOD FOR MANUFACTURE OF MODIFIED
5.165.990	Nakano	11-24-92	POLYPROPYLENE COMPOSITIONS
5.219.913	Tomomatsu	6-15-93	STAMPABLE SHEET POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

ARTICULOS

Título	Autor
CHEMICAL COUPLING OF GLASS-FILLED POLYPROPYLENE USING ACID OR ANHYDRIDE MODIFIED OLYPROPYLENES	R. C. Constable A. M. Adur
PERFORMANCE ENHANCEMENT IN GLASS FBER REINFORCED POLYPROPYLENE OBTAINED BY THE ADDITION OF ACRYLIC ACID GRAFTED POLYPROPYLENE	Ashok M. Adur Robert C. Constable Joseph A. Humenik
POLYPROPYLENE REINFORCED PLASTICS ... BY DESIGN	Gail Elber PPG Fiber Glass Reinforcements Market Series

Temple, Patente US 3.684.645, describe una esterilla de hebras de fibra de vidrio combinada con una resina termoplástica que contiene fibras de vidrio cortas, para producir una lámina resinosa termoplástica que puede ser re-conformada en varias formas mediante calor y presión. La esterilla está formada por hebras relativamente largas pero dispuestas de manera aleatoria con el fin de proporcionar una resistencia uniforme en todas las direcciones en el plano de la lámina. Las fibras de vidrio relativamente cortas en la resina proporcionan propiedades en la superficie mejoradas (rugosidad) así como una resistencia mejorada en general y una resistencia térmica también mejorada en el producto final.

Ackley, Patente US 3.713.962, describe esterillas fibrosas constituidas por filamentos no trenzados que pueden moverse libremente entre sí y esterillas fibrosas constituidas por hebras fibrosas que pueden moverse libremente entre sí, así como combinaciones de las mismas, que son impregnadas con resina y posteriormente moldeadas para formar productos resinosos.

Ackley, Patente US 3.850.723, describe esterillas fibrosas constituidas por filamentos no trenzados que pueden moverse libremente entre sí y esterillas fibrosas constituidas por hebras fibrosas que pueden moverse libremente entre sí, así como combinaciones de las mismas, que son impregnadas con resina y luego posteriormente moldeadas para formar productos resinosos.

ES 2 293 636 T3

5 Ackley, Patente US 3.883.333, describe un método y aparato para formar una esterilla de fibra de vidrio continua y un informe empleando una pluralidad de manguitos de fibra de vidrio con atenuadores que tiran de las fibras y las depositan sobre un primer transportador. Cuando uno de los manguitos deja de funcionar debido a una rotura por ejemplo, un conmutador activa un temporizador que acciona a un relé que hace que un segundo transportador reciba la esterilla desde el primer transportador para reducir la velocidad y compensar así la menor cantidad de fibras de vidrio que son conducidas por el primer transportador. Una vez operativo el manguito que dejó de funcionar, un conmutador activa un temporizador y relé para efectuar un incremento de la velocidad del segundo transportador y compensar así la mayor cantidad de fibras de vidrio que está siendo suministrada por el primer transportador. Por tanto, se produce una esterilla de fibra de vidrio que densidad uniforme.

10 Picone, Patente US 4.277.531, describe un laminado de material termoplástico reforzado con fibra de vidrio de alta resistencia a la fricción y un método para la producción del laminado en donde se realizó un punzonado especial con aguja de la esterilla de fibra de vidrio como el material de refuerzo, para reducir así al mínimo daños de las hebras que constituyen la esterilla durante el punzonado con aguja, al tiempo que se asegura que las hebras pueden moverse durante el punzonado con aguja de la esterilla para proporcionar hebras en la esterilla que son transversales a través del eje principal de la esterilla después del punzonado con aguja. La esterilla, una vez finalizado el punzonado con aguja, se lamina entonces con una resina termoplástica para producir un producto laminado que presenta características de tracción mejoradas.

20 Shannon, Patente US 4.278.720, describe una esterilla aglomerada que puede ser estirada sobre proyecciones sin un excesivo adelgazamiento que permite cargas de fibra mayores del 25% en volumen. La esterilla incluye hebras orientadas direccionalmente y recibidas entre sí mediante hebras arremolinadas o fibras orientadas aleatoriamente, quedando todas ellas retenidas permanentemente entre sí mediante un ligante.

25 Baumann, Patente US 4.335.176, describe un producto termoplástico estampable reforzado con fibra de vidrio que contiene, inmediatamente por debajo de la superficie de resina sobre ambas superficies principales, espigas de fibra de vidrio integradas con una esterilla. El uso de las espigas con referencia a la superficie del laminado produce laminados que presentan características de estampación mejoradas.

30 Iwanami, Patente US 4.704.423, describe un procedimiento para la producción de un artículo moldeado que comprende una mezcla de una resina olefínica, que incluye: cloro residual debido a un catalizador de tipo Ziegler, un copolímero hidrolizado de etileno-acetato de vinilo y un compuesto de hidrotalcita. Esta patente no describe el uso de fibra de vidrio, polipropileno o polipropileno funcionalizado.

35 Domeier, Patente US 4.755.575, describe un procedimiento mejorado para la fabricación rápida de artículos de resina termoendurecible reforzada con fibra que presentan características de desmoldeo mejoradas y composiciones de moldeo curables. Si bien esta patente describe el uso de fibras, incluyendo fibra de vidrio, la misma no expone una aplicación en esterillas de vidrio. Esta patente describe el uso de anhídridos, concretamente anhídridos maleico y ftálico, pero su uso está conectado con poliéster y no con polipropileno. Una lectura cuidadosa de esta patente demuestra que la misma se refiere al moldeo por inyección con reacción, lo cual difiere sustancialmente del remoldeo de las placas de material compuesto utilizadas en la presente invención. No se hace referencia al polipropileno.

40 Hwo, Patente US 4.882.229, describe una película para envolver o empaquetar termo-sellable que es capaz de formar una junta desprendible. Esta patente es muy diferente del procedimiento de la invención y la única nota de interés sería el uso de anhídrido maleico para modificar polietileno. La presente invención utiliza un polipropileno modificado.

50 Tanisake, Patente US 4.943.607, describe un material compuesto de resina de poliéster insaturado, reforzada con fibra que, cuando se procesa, proporciona buenos artículos de moldeo. Si bien esta patente indica que se puede utilizar polipropileno, da como preferencia el uso de polietileno. La fibra de refuerzo puede ser fibra de vidrio e incluso una esterilla de vidrio. En esta patente no se menciona nada en cuanto al uso de una resina de polipropileno funcionalizado.

55 Gillis, Patente US 5.002.830, se refiere a un procedimiento de moldeo por inyección con reacción que menciona el uso de anhídridos de ácido así como material de refuerzo fibroso tal como vidrio.

60 Kelusky, Patente US 5.137.975, describe un método para el tratamiento de polipropileno injertado en fundido para mejorar las propiedades adhesivas del mismo. El polipropileno injertado en estado fundido se separa de una solución acuosa de un material alcalino y se recupera en forma de gránulos. El polímero tratado se puede emplear en formulaciones adhesivas.

65 Nakano, Patente US 5.165.990, describe una composición laminar estampable producida a partir de un polímero de estireno y material de refuerzo fibroso. Esta patente alude al uso de un polipropileno modificado con anhídrido maleico y se describe el uso de polipropileno en combinación con fibra de vidrio alimentado a una prensa caliente. Además, se describen fibras de vidrio que están orientadas paralelamente entre sí, en donde se dice previamente que las fibras de vidrio pueden usarse en la preparación de láminas o esterillas. Se describen cargas en polvo, siendo una de estas el negro de humo. Aunque se menciona un número de puntos individuales, no existe referencia en cuanto a la combinación de estas características específicas en un material compuesto o incluso no se menciona que dicho material compuesto podría ser conveniente.

Tomomatsu, Patente US 5.219.913, describe una composición de polipropileno y polvo de talco e indica que este material es idealmente adecuado para usarse en una vida de paragolpes de automóviles. Se dice que las poliolefinas pueden ser modificadas con anhídrido maleico o ácido acrílico. También se pueden emplear otras cargas orgánicas distintas del talco, tal como fibras de vidrio. Sin embargo, la combinación de polipropileno y talco se indica como la combinación preferida.

Constable y Adur en su artículo titulado CHEMICAL COUPLING OF GLASS-FILLED POLYPROPYLENE USING ACID OR ANHYDRIDE MODIFIED POLYPROPYLENES, describen un material compuesto producido mediante moldeo por inyección de polipropileno, fibras de vidrio cortas y polipropileno modificado con anhídrido. Este proceso de extrusión en caliente produce un contacto más íntimo entre las fibras de vidrio y el material plástico térmico. No describe laminados, indicando que una esterilla de vidrio continua sería imposible de extruir.

Adur, Constable y Humenik en su artículo titulado PERFORMANCE ENHANCEMENT IN GLASS FBER REINFORCED POLYPROPYLENE OBTAINED BY THE ADDITION OF ACRYLIC ACID GRAFTED POLYPROPYLENE, describen un material compuesto producido mediante moldeo por inyección de polipropileno, fibras de vidrio cortas y una poliolefina químicamente modificada, un polipropileno modificado con ácido acrílico. El proceso de extrusión en caliente descrito en este artículo consigue un contacto más íntimo entre las fibras de vidrio y el material plástico térmico. Este artículo no describe laminados, indicando que una esterilla de vidrio continua sería imposible de extruir.

Elber proporciona cierta información básica sobre polipropileno en un artículo titulado POLYPROPYLENE. El sentido de esta referencia sobre la invención únicamente se refiere a ciertos aspectos básicos de fondo de uno de los componentes de la composición.

La publicación técnica de PPG Industries, Inc., titulada Reinforced Plastics...By Design, PPG Fiber Glass Reinforcements Market Series, aporta información referente al valor de material plástico reforzado con fibra de vidrio en contraposición con otros materiales.

El objeto de la invención consiste en proporcionar un material laminar compuesto mejorado a base de fibra de vidrio y poliolefina.

Este objeto se consigue mediante un método según la reivindicación 1.

La presente invención proporciona un método para la producción de un material compuesto laminado que comprende las etapas de:

(a) suministrar una primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado y una segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado;

(b) colocar una esterilla de vidrio (52, 52') hecha de fibras de vidrio tratadas con un producto de reacción de 2 a 22% de una amina polimérica y de 2 a 10% en peso de un organosilano, de 5 a 20% en peso de un polímero formador de película, carente de almidón, dispersable en agua, y de 50 a 90% en peso de una poliolefina emulsionada, entre dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado y dicha segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado;

(c) calentar dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado, dicha esterilla de vidrio (52, 52') y dicha segunda lámina de polipropileno funcionalizado (51);

(d) aplicar presión a dicha primera lámina caliente (50) de polipropileno funcionalizado, a dicha esterilla de vidrio (52, 52') y a dicha segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado, para formar un material compuesto laminado;

y

(e) enfriar dicho material compuesto laminado a temperatura ambiente.

Una ventaja de esta invención es que se proporciona un material compuesto en donde los filamentos de vidrio no han sido humectados, que tiene una superior resistencia dinámica y que puede producirse de manera económica.

La invención proporciona un método de producción de una composición de material laminado que se puede utilizar para vidas de paragolpes de automóviles, respaldos de asientos de automóviles u otras piezas conformadas. En su forma básica, el material compuesto laminado es una esterilla de vidrio con una poliolefina funcionalizada. El material compuesto laminado preferido incluye poliolefina, poliolefina funcionalizada y una esterilla de fibra de vidrio o fibras de vidrio cortadas de al menos media pulgada de longitud.

Los anteriores y otros objetos llegarán a ser más fácilmente evidentes haciendo referencia a la siguiente descripción detallada y dibujos anexos, en donde:

La figura 1 es un gráfico que muestra el incremento de comportamiento del negro de humo con respecto a un material compuesto sin negro de humo, empleando polipropileno y una esterilla de vidrio con y sin polipropileno funcionalizado.

ES 2 293 636 T3

La figura 2 es una ilustración gráfica del incremento de comportamiento de un material compuesto que utiliza tanto polipropileno funcionalizado como un nuevo agente de apresto, en relación a un material de control que utiliza polipropileno estándar y la tecnología existente en relación al apresto.

La figura 3 es una ilustración esquemática de la instalación de laminación de productos de esterilla con resina termoplástica para producir láminas de resina termoplástica superiores.

La figura 4 es una ilustración esquemática de la instalación de laminación de productos de fibra larga con resina termoplástica para producir láminas de resina termoplástica superiores.

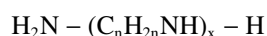
Descripción detallada

La presente invención se refiere a un método para producir materiales compuestos hechos de esterillas de fibras de vidrio continuas aleatorias con polipropileno en combinación con un polipropileno funcionalizado. Las esterillas de fibras de vidrio continuas y aleatorias se preparan con fibra de vidrio que tiene un tamaño de fibra uniforme (por ejemplo, K o T). La fibra de vidrio de la esterilla ha sido tratada previamente con un agente de apresto carente de peróxido.

Las composiciones de apresto acuosas preferidas de aplicación en fibras de vidrio para su uso en la invención contienen, como componentes esenciales, un producto de reacción de una amina polimérica y un organosilano reaccionable con aminas, un polímero formador de película y una poliolefina emulsionada. El producto de reacción se puede formar previamente o se puede preparar *in situ* y preferentemente es el producto de una polialquilenpoliamina y un alcoxisilano epoxi-funcional.

El producto de reacción se puede obtener a partir de una amplia variedad de aminas poliméricas y organosilanos, siempre que la amina polimérica contenga al menos dos y preferentemente tres o más grupos amino reactivos, normalmente grupos amino primarios o secundarios libres, y el organosilano contenga al menos un grupo reaccionable con aminas.

Las aminas poliméricas preferidas son aquellas de fórmula



en donde n es 2 a 6 y x es 2 a 28, preferentemente 2 a 6. Dichas polialquilenaminas incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, y dihexametilentriamina. También son adecuadas las mezclas de las mismas y, en muchos casos, la polialquilenamina ha sido extendida de cadena del modo descrito más abajo.

Entre otras aminas poliméricas que se pueden emplear con utilidad en el producto de reacción son las poliaminas que contienen mitades de ácido graso, poliamina-poliamidadas, poliaminas aciladas y otros polímeros de amidoamina, productos de condensación de polialquilaminas con ácidos polifuncionales y polialquileniminas.

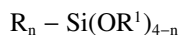
El componente de amina polimérica puede consistir también en variantes de cadena extendida de las anteriores aminas poliméricas, tales como aquellas producidas por reacción de la poliamina con materiales difuncionales que son reactivos con grupos amino para proporcionar compuestos predominantemente lineales de mayor peso molecular. De esta manera, se pueden emplear, para efectuar la extensión de la cadena, compuestos que contienen mitades carboxilo, éster, epoxi, isocianato, halo u otras mitades reactivas con grupos amino, y especialmente diésteres, diepóxidos y diácidos.

Una poliamina preferida específica es tetraetilenpentamina cuya cadena ha sido extendida con succinato de dietilo y ácido octanoico a un peso molecular de alrededor de 1.500, comercializada como "Alubraspin 230" por PPG Industries, Inc.

El organosilano que se hace reaccionar con la amina polimérica para formar el producto de reacción aquí utilizado es muy comúnmente un alcoxisilano epoxi-funcional, es decir, un silano que tiene al menos una mitad orgánica epoxi-funcional y hasta tres grupos alcoxi. El producto de hidrólisis del alcoxisilano, en donde los grupos alcoxi están al menos parcialmente hidrolizados a grupos hidroxilo, también se puede emplear y con frecuencia es preferible, aunque la hidrólisis se realiza mejor justo antes de la reacción con la amina polimérica. Si bien los silanos alcoxi (o hidroxilo) sustituidos son fácilmente disponibles y son preferibles, se puede emplear cualquier organosilano que tenga al menos un grupo reactivo con amina, es decir, un grupo que reacciona con los grupos amino de la amina polimérica. El grupo reactivo con amina es preferentemente un grupo epoxi, pero también se pueden emplear compuestos que contienen grupos ceto, grupos isocianato, grupos éster, grupos alquilhalo, grupos aciloxi y similares, todos ellos reactivos con aminas.

ES 2 293 636 T3

La clase preferida de organosilanos se puede representar por la fórmula



en donde R es el grupo reactivo con amina, R¹ es alquilo (preferentemente alquilo inferior) o hidrógeno (en el caso de un producto de hidrólisis) y n es preferentemente 1 pero puede ser 2 o 3.

Algunos organosilanos útiles específicos son:

gamma-glicidoximetiltrimetoxisilano

delta-glicidoxibutyltrimetoxisilano

3,4-epoxyciclohexyltrimetoxisilano

3-(isocianato)propyltriethoxisilano

gamma-isocianatopropyltriethoxisilano

gamma-metacriloxipropyltrimetoxisilano

gamma-acriloxipropyltriethoxisilano.

Las proporciones de amina polimérica y organosilano utilizadas para preparar el producto de reacción son normalmente de 0,1 a 25 moles de silano por mol de amina polimérica; preferentemente, la relación proporciona alrededor de 1 mol de organosilano por amina polimérica de peso molecular medio en número 1.500.

El producto de reacción se puede formar previamente formando la amina polimérica y el organosilano, con calentamiento si se desea para aumentar la velocidad de reacción. No es necesario un disolvente salvo que la viscosidad de los reactivos sea excesiva, en cuyo caso se puede añadir un alcohol o agua. Alternativamente, y en general con preferencia, el producto de reacción se puede formar *in situ*, es decir, incluyendo la amina polimérica y el organosilano en la composición de tratamiento. En este caso, dichos componentes reaccionan durante la formulación y/o durante la aplicación de la composición a las fibras y el posterior secado.

El segundo componente de la composición es un polímero formador de películas dispersable en agua. Los formadores de película han sido tradicionalmente usados en agentes de apresto para fibras de vidrio; por ejemplo, se conocen los agentes de apresto de almidón-aceite para su aplicación en fibras de vidrio para uso textil (es decir, para su uso en género tejido o tela). En la presente invención, no se utiliza almidón como formador de película.

El componente de polímero formador de película es aquí dispersable en agua y, de este modo, el propio polímero es normalmente de un peso molecular relativamente bajo (por el término "dispersable en agua" se quiere decir que es soluble o emulsionable en agua). Se conoce una amplia variedad de polímeros formadores de películas dispersables en agua que pueden ser utilizados. Los polímeros preferidos son los polímeros epoxi, es decir, compuestos o mezclas de compuestos que tienen más de 1 grupo epoxi por molécula. Estos incluyen poliglicidiléteres de polifenoles, tal como bisfenol A, o de alcoholes polihídricos; poliépoxydos cicloalifáticos; polímeros que contienen grupos epoxi pendent, tal como acrilato de poliglicidilo; y similares. Los polímeros epoxi preferidos son productos comercialmente disponibles, en particular poliglicidiléteres de bisfenol A, los cuales han sido con frecuencia modificados para proporcionar una funcionalidad adicional, tal como por reacción con uretanos para incluir grupos isocianato. El polímero formador de película específico preferido es la resina epoxi comercializada por Rhone-Poulenc como Epi-Rez W60 5520, la cual consiste en una dispersión en agua de resina epoxi modificada (56% de sólidos). Ha de entenderse que la resina epoxi es un poliglicidiléter de bisfenol A modificado con uretano que tiene un equivalente epóxido de 520.

Como polímero formador de película también son útiles otros polímeros sintéticos preparados a partir de varios monómeros y que, cuando se secan o curan, forman una película superficial. Ejemplos incluyen polímeros de haluros de polivinilo, polímeros acrílicos, uretanos, polímeros alquídicos, aminoplastos, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo, poli(vinilpirrolidona), poliésteres y similares.

La composición incluye también una poliolefina emulsionada, es decir, una dispersión estable de poliolefina en agua. Se prefiere polipropileno emulsionado. Las emulsiones de poliolefinas tales como polietileno y polipropileno son comercialmente disponibles y se utilizan en la práctica de la invención, las emulsiones preferidas son aquellas de polipropileno que ha sido modificado para introducir grupos molares tal como, por ejemplo, mediante injerto inducido por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados, tales como anhídrido maleico o ácido acrílico. Normalmente, el nivel de dichos grupos polares es muy bajo, del orden de 0,01 a 1% en peso. Por ejemplo, las emulsiones comercialmente disponibles de polipropileno modificado con anhídrido maleico contienen normalmente alrededor de 0,1% en peso de anhídrido maleico. Una emulsión específica preferida de poliolefina es la comercia-

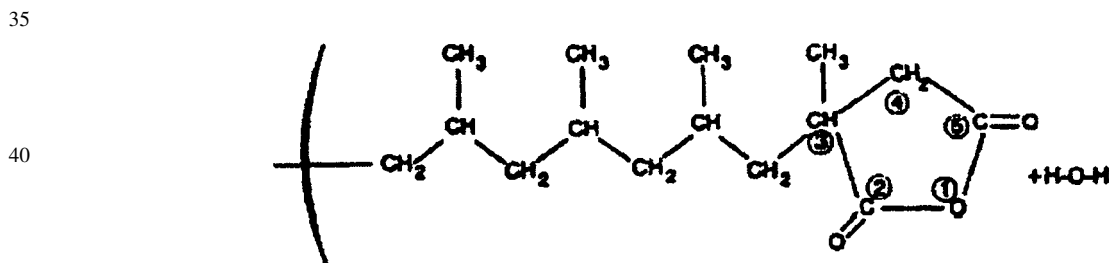
lizada por National Starch and Chemical Company como Protolube RL-5440, y es una emulsión de polipropileno modificado con anhídrido maleico que contiene 32% de sólidos. Otros ejemplos de poliolefinas emulsionadas útiles incluyen varios productos comercializados por Chemical Corporation of America incluyendo aquellos comercializados como Poly Emulsion 43N40, que es una emulsión no iónica de polipropileno, y Poly Emulsion 43C40, que es una emulsión catiónica de polipropileno, teniendo cada una de ellas un contenido en sólidos de alrededor de 40%.

Un componente añadido opcional es un ácido carboxílico no volátil, soluble en agua. El término "no volátil" se define como un material que no se volatiliza sustancialmente en las condiciones en las cuales se preparan y aplican las composiciones. El término "soluble en agua" se define como un material soluble en agua en la concentración utilizada en la composición. Ambos términos se emplean en el sentido convencional en la técnica. Se prefieren los ácidos insaturados, tal como ácido maleico, pero también se pueden emplear otros tales como ácido benzoico, ácido oxálico, ácido butírico, ácido metacrílico y similares. El componente de ácido carboxílico, si bien no es crítico, es importante a la hora de conseguir el nivel deseado de propiedades en los productos fabricados utilizando las fibras de vidrio tratadas con estas composiciones junto con polímeros termoplásticos tal como polipropileno.

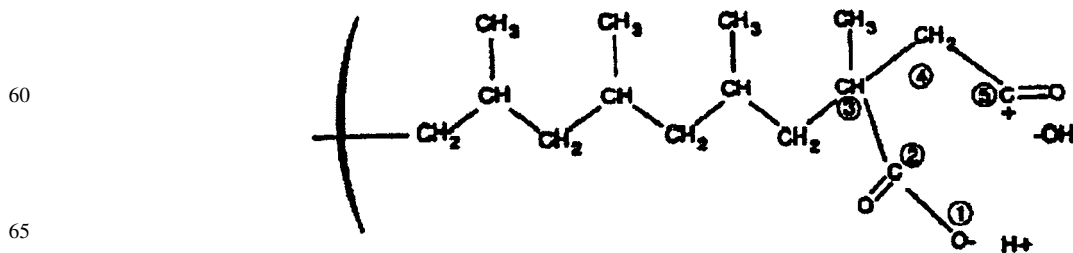
Si bien la composición de tratamiento consiste en general esencialmente en los componentes anteriores, se pueden incluir otros aditivos. Estos pueden comprender materiales tales como surfactantes y ácidos de bajo peso molecular, tal como ácido acético, empleados para ajustar el pH, el cual está normalmente comprendido entre 3 y 9 aproximadamente, con preferencia entre 5 y 6 aproximadamente.

Las fibras de vidrio tratadas con la composición de apresto anterior se pueden producir en forma de esterillas de acuerdo con la práctica conocida al respecto. Dichas esterillas, especialmente las esterillas de hebras continuas punzonadas con aguja, son particularmente útiles para la fabricación de las láminas de resina de poliolefina termoplástica reforzada de la presente invención. Estas composiciones de apresto preferidas para el tratamiento de las fibras de vidrio se describen más detalladamente en US-A-5.437.928.

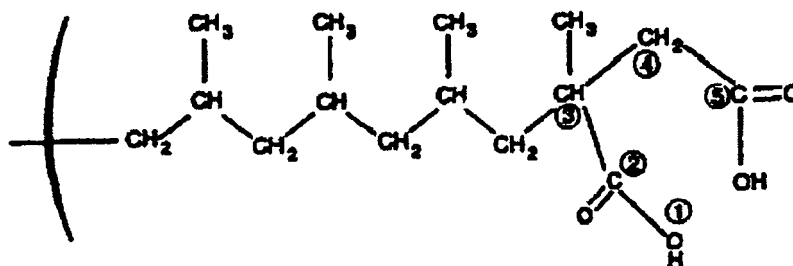
El polipropileno funcionalizado se prepara con anhídrido maleico. Si bien es posible utilizar diferentes materiales en la funcionalización de polipropileno, se prefiere el anhídrido maleico debido a que trabaja bien y es de bajo coste. Básicamente, el grupo funcional incorporado en la cadena de polipropileno es un anillo de 5 miembros. La posición 1 del anillo contiene un átomo de oxígeno unido a un grupo carbonilo en la posición 2 que está unida a dos átomos de carbono más en las posiciones 3 y 4 y finalmente a otro carbono carbonílico en la posición 5.



Si se introduce agua en este sistema, la misma tendrá la tendencia a escindir el anillo entre el átomo de oxígeno (posición 1) y uno de los carbonos carbonílicos (en posición 2 o 5). La molécula de agua proporcionará un ión hidrógeno cargado positivamente que se unirá al átomo de oxígeno cargado ahora negativamente en la posición 1. Esto dejará al otro carbono carbonílico con una carga positiva (véase posición 5). Cuando la molécula de agua proporciona un protón de hidrógeno positivo, ello deja un ión OH cargado negativamente, el cual se une entonces a la carga positiva del carbono carbonílico.



El resultado es que el anillo se divide y se forman dos grupos carboxilo. No existe evidencia de que el anhídrido o un compuesto que contiene dos grupos funcionales carboxilo tengan un comportamiento diferente.



Lo que es importante en el polipropileno funcionalizado es el número de grupos funcionales que están contenidos en el polipropileno. Esto se mide generalmente en términos de porcentaje en peso. Los ensayos realizados han demostrado que un nivel de funcionalización de al menos 0,02%, basado en el peso de todo el material compuesto, aumenta el comportamiento de la composición. Este nivel se puede aumentar a 5% en peso. El intervalo óptimo está comprendido entre 0,02% y 0,15% basado en la composición final. Este nivel se puede lograr de dos maneras. Bien añadiendo polipropileno con el nivel deseado de funcionalización directamente a la esterilla de vidrio, o bien mezclando polipropileno con un polipropileno altamente funcionalizado, de manera que el producto final tendrá en promedio el nivel deseado de funcionalización y añadiendo la mezcla resultante a la esterilla de vidrio.

Cuando se mezcla polipropileno con polipropileno funcionalizado, resulta más fácil dejar una pequeña cantidad de polipropileno funcionalizado en el polipropileno estándar. Por tanto, es conveniente un mayor grado de funcionalización. En la industria es común ahora disponer de polipropileno funcionalizado al 0,2-0,3%. Si bien se puede emplear polipropileno de este nivel de funcionalidad, es preferible usar polipropileno con una funcionalidad anhídrido del orden de 0,8% a 1,6%. Es importante que al nivel de funcionalidad de 0,8% no exista diferencia real alguna en cuanto a coste en comparación con el material con una funcionalidad en el intervalo de 0,2% a 0,3%. Sin embargo, para obtener polipropileno con una funcionalidad anhídrido de 1,6%, el coste aumenta. Esto se debe en general no al coste de las materias primas, sino más bien al coste de procesamiento implicado en la consecución de la mayor funcionalidad anhídrido. Además, el material que tiene 1,6% de funcionalidad anhídrido en el polipropileno es apreciado como un artículo con valor añadido.

El otro factor importante a considerar en la selección del polipropileno es el flujo en estado fundido. Los polipropilenos que poseen un mayor flujo en estado fundido pueden ser moldeados más fácilmente, al mismo tiempo que se reducen los costes de energía para el comprador del material.

En la figura 3, se muestra una ilustración de la instalación adecuada para laminar los productos de esterilla continuos producidos de acuerdo con la presente invención con láminas de resina termoplástica, para producir productos de resina termoplástica superiores de acuerdo con esta invención. Así, como se ilustra en el dibujo, se alimentan dos láminas de resina termoplástica 50 y 51 a una primera zona de laminación representada en general por 60. Entre las dos láminas de resina 51 y 50 se alimentan dos esterillas punzonadas por aguja, preparadas de acuerdo con esta invención e identificadas por los números 52 y 52'. Entre las esterillas 52 y 52' se alimenta, desde la extrusionadora 53, una resina termoplástica fundida 54 de una composición actualmente idéntica a la composición de las láminas de resina termoplástica 50 y 51. Las láminas de resina 50 y 51 y las esterillas 52, 52' y la resina fundida 54 se pasan al interior de la zona de laminación en caliente 60 por medio de las cintas 81 y 80 respectivamente a medida que estas últimas pasan por los rodillos 84 y 83 y 85 y 86, respectivamente. Las cintas son movidas a través de la zona empleando los accionamientos de rueda dentada 63 y los elementos de rodillo 64 asociados con los mismos, para accionar las cintas a través de la máquina. El producto que sale de la zona caliente 60 se pasa al interior de la zona fría 70 que trabaja a temperaturas más frías que la zona caliente 60 en donde las cintas 81 y 82 se mueven de forma continua utilizando de nuevo los elementos de rueda dentada 73 y rodillos asociados 74, para mover la cinta en línea recta continua a través de la zona fría. En la zona fría, se utilizan elementos de platos de presión 61 y 62 para aplicar presión a las esterillas 52 y 52' y a las láminas de resina termoplástica asociadas 50, 51 y la resina termoplástica fundida 54 durante su paso a través de las zonas. De manera similar, en la zona fría, los elementos de platos de presión 71 y 72 aplica presión al laminado durante su paso a través de la zona. Las presiones aplicadas en ambas zonas son preferentemente iguales, aunque la presión se puede variar en cada zona para aplicar independientemente presiones en una de las zonas mayores o menores que en la otra. Tras el enfriamiento en la zona de laminación 70, el producto laminar acabado 90 se retira y puede ser entonces utilizado como un material de producto final.

En la fabricación continua de paneles, la mecha 100, figura 4, es cortada 102 sobre una película de resina 104 que ha sido adaptada al respecto y que está soportada por una lámina de soporte de celofán o de otro material adecuado. La lámina se pasa primeramente a través de los dispositivos de amasado 106 para eliminar el aire atrapado, tras lo cual se cubre con una segunda lámina 108 y se pasa a través de rodillos de compresión 110 para establecer el grosor del panel acabado, controlado de forma precisa. Por último, el laminado pasa a través de un horno de curado 112 que

ES 2 293 636 T3

funciona a una temperatura de 93,3 a 148,89° C (200 a 300° F), el cual puede contener rodillos conformadores 114 para formar corrugaciones. Los paneles son entonces desprendidos de las láminas de soporte y cortados a la longitud adecuada.

5 La temperatura de las resinas termoplásticas, antes de la laminación, son del orden de una temperatura en el núcleo de 187,78 a 232,2°C (370°F a 450°F), con una temperatura preferida en el núcleo de 204,4°C (400°F). El aparato de laminación ejerce normalmente una presión de 48,26-620,53 KPa (7 a 9 libras por pulgada cuadrada), preferentemente de 137,9-206,84 KPa (20 a 30 libras por pulgada cuadrada).

10 El material compuesto laminado producido de acuerdo con la presente invención consiste en capas de esterilla de vidrio y resina de poliolefina funcionalizada. Normalmente, estarán presentes 5 capas, véase figura 3. Poliolefina funcionalizada tal como polipropileno funcionalizado (de aquí en adelante f-PP, (f-PP) 50: esterilla de vidrio 52: f-PP 54: esterilla de vidrio 52': f-PP 51. Estas capas serán laminadas empleando una presión elevada y temperaturas por encima del punto de fusión de la resina. Las presiones para la laminación se pueden obtener empleando una prensa de platos estacionarios o una prensa de correa continua.

Las estructuras de laminación alternativas incluyen: estructuras de tres capas f-PP, esterilla de vidrio, f-PP; una estructura de cinco capas consistente en una poliolefina, vidrio, f-PP, vidrio, poliolefina; y estructuras de seis capas consistentes en f-PP, vidrio, f-PP, poliolefina, f-PP, vidrio, f-PP. También se pueden considerar los laminados con más de seis capas, lo cual aumenta las permutaciones de combinaciones de poliolefina, poliolefina funcionalizada y esterilla de vidrio. Se puede considerar que las capas de resina de poliolefina se aplican de diversas formas, incluyendo, pero no de forma limitativa, gránulos, escamas, polvo, extruidos o películas.

Una vez preparado el producto compuesto, el mismo se corta previamente en láminas, llamada primordios. Estos primordios son pre-calentados a una temperatura justo por encima de su punto de reblandecimiento. Esto se efectúa normalmente con calentadores de infra-rojos en un aparato de contención que está conectado a una prensa de estampación mecánica modificada. Los primordios reblandecidos se introducen entonces en una matriz metálica machihembrada, abierta, fría, montada en la prensa. La matriz se cierra entonces rápidamente y se detiene la prensa sobre el fondo durante 5 a 15 segundos para permitir el enfriamiento del laminado, tras lo cual se abre la prensa y se retira la pieza. Las piezas isotrópicas relativamente complejas que no requieren desbarbado se pueden conformar en una sola matriz a tasas de producción muy elevadas. Esto se puede comparar favorablemente con los productos estampados de acero que en general requieren varios "acuñamientos" en múltiples matrices y prensas para estampar una pieza comparable.

35 Modalidades alternativas

Aunque la presente invención se refiere a un método para la producción de materiales compuestos hechos a partir de esterillas Eglass aleatorias continuas (borosilicatos), es posible aumentar aún más el comportamiento del material mediante la adición de hebras de vidrio de refuerzo unidireccionales. El porcentaje de fibras unidireccionales contenidas en la esterilla de vidrio es de 3 a 100%, como un porcentaje del total de fibras.

Se ha demostrado que el uso de negro de humo aumenta de manera importante el comportamiento del material compuesto que requiere el uso de menos polipropileno funcionalizado, véase figura 1. Esto es un hallazgo sorprendente. Cabía esperar que la adición de negro de humo, un pigmento, en el mejor de los casos no causaría cambio alguno en el comportamiento y, en el peor de los casos, se traduciría en un descenso del comportamiento. En teoría, el pigmento se dispersa en la película de polipropileno, al igual que las fibras de vidrio. Esta dispersión del pigmento en la película aporta color al material compuesto. Sin embargo, se cree que el pigmento es inerte, de manera que únicamente queda atrapado por el material compuesto. Si bien es posible utilizar hasta 20% o incluso 30% de negro de humo en el material compuesto, al cantidad preferida está comprendida entre 0,01% y 5% de negro de humo.

Aunque es preferible una esterilla de vidrio, tal como esterilla E-glass, también es posible utilizar fibras de vidrio cortadas de una longitud de al menos media (1/2) pulgada tratadas con un agente de apresto carente de peróxido, más concretamente una composición acuosa de una amina polimérica y organosilano reactivo con aminas, junto con un polímero formador de película, una poliolefina emulsionada y un ácido carboxílico no volátil, tal como se describe en US-A-5.437.928. La combinación de estas fibras con negro de humo, polipropileno y polipropileno funcionalizado crea un material compuesto de superior comportamiento. La esterilla de vidrio representa del 15 a 50% en peso del material compuesto laminado. Alternativamente, la fibra de vidrio cortada representa del 15 a 50% en peso del material compuesto laminado. Aunque el polipropileno se menciona de forma extensiva en toda esta solicitud, será fácilmente evidente para el experto en la materia que pueden utilizarse derivados de polipropileno, así como polietileno y derivados de polietileno, pudiendo incorporar la funcionalización para preparar un material compuesto laminado de superiores características de comportamiento.

Los laminados producidos de acuerdo con la presente invención muestran una mejora importante en el ensayo de impacto instrumental DYNATUP y en los ensayos de trituración tanto estática como dinámica. En los materiales producidos de acuerdo con la presente tecnología, los materiales compuestos a base de fibra cortada y polipropileno muestran habitualmente una resistencia al impacto instrumental DYNATUP de 10,8504-13,563 J (8 a 10 libras-pie), mientras que el material termoplástico reforzado con fibra de vidrio (GMT) producido con polipropileno exhibe nor-

ES 2 293 636 T3

malmente una resistencia al impacto DYNATUP de 11,9882-21,7008 J (14 a 16 libras-pie). La entidad solicitante ha descubierto que por medio de la adición del agente de apresto de vidrio de la invención y del uso de la poliolefina funcionalizada, tal como polipropileno o polietileno, el material compuesto constituido por fibras cortadas exhibe una resistencia DYNATUP igual a la de los materiales GMT del orden de 11,9882-21,7008 J (14 a 16 libras-pie) y el material de esterilla de vidrio exhibe en general una resistencia al impacto DYNATUP de al menos 24,4134 J (18 libras-pie). En una modalidad, el material compuesto laminado es una viga de paragolpes de configuración genérica y tiene una resistencia a la trituración estática de al menos 2721,54 kg (6000 libras). En otra modalidad, el material compuesto laminado es una viga de paragolpes de la configuración adecuada para una furgoneta y presenta una resistencia a la trituración dinámica de al menos 11339,15 kg (25.000 libras).

La tabla 1 muestra los resultados de ensayo en donde un producto de esterilla de vidrio laminada, que tiene un contenido del cuarenta por ciento (40%) de vidrio, y polipropileno, mostró un impacto DYNATUP de 21,7008 J (16 libras-pie) mientras que el material compuesto laminado que utiliza el mismo cuarenta por ciento (40%) de esterilla de vidrio, en donde la esterilla de vidrio se trató con el agente de apresto de la invención y el polipropileno, incluido el polipropileno funcionalizado, mostró una resistencia al impacto DYNATUP de 39,60396 J (29,2 libras-pie), lo cual representa una mejora por encima del ochenta por ciento (80%). Los ensayos en vigas de paragolpes para vehículos han sido igualmente alentadores, mostrando en general una mejora superior al veinte por ciento (20%) en el comportamiento entre las vigas de paragolpes que fueron tratadas con el agente de apresto de vidrio de la invención y el polipropileno funcionalizado, en relación a las vigas de paragolpes que utilizan el agente de apresto existente y que emplean polipropileno sin ninguna funcionalización. La viga de paragolpes diseñada en términos genéricos fue simplemente una viga que tiene una configuración en sección transversal en forma de C y es representativa de una viga que podría utilizarse en un automóvil de tamaño medio. El ensayo en furgonetas utilizó un diseño de viga de una Chrysler Minivan, tal como la Dodge Caravan.

El estado de la técnica describe que cuando se añaden bajos niveles de polipropileno maleatado en un material compuesto reforzado con vidrio, se presenta una reducción en la resistencia al impacto. Esto ha sido demostrado a través de ensayos Izod con entalladura en materiales compuestos que utilizan polipropileno-refuerzo de vidrio y entre cero y uno por ciento de polipropileno maleatado, de manera sorprendente, la entidad solicitante comprobó que la adición de 0,08% de polipropileno maleatado en el material compuesto de la invención no crea una diferencia apreciativa en el valor Izod con entalladura tal como se muestra en la tabla 6.

24,4134 J (18 libras-pie). En una modalidad, la configuración laminada para furgoneta de uso doméstico tiene una resistencia a la trituración dinámica de al menos 11339,75 kg (25.000 libras).

Ejemplos

Se prepararon muestras de material, un material compuesto de esterilla E-glass y polipropileno que sirve como un control contra la muestra A, un material compuesto de polipropileno, polipropileno funcionalizado y esterilla E-glass. Cuando se ensayó respecto a la resistencia a la tracción, módulo de tracción, resistencia a la flexión y módulo de flexión, la muestra A exhibió mejoras en todos los campos (véase tabla 1) menos en el módulo de tracción. Lo que resultó totalmente inesperado fue el importante aumento del comportamiento cuando se ensayó respecto al impacto. Los ensayos de impacto fueron realizados en una máquina DYNATUP y mostraron un incremento del 83% del comportamiento respecto a la muestra de control que no utilizó el polipropileno funcionalizado.

TABLA 1

PROPIEDADES MECANICAS				
PROPIEDAD	unidades	CONTROL	A	% MEJORA
% VIDRIO	%	40	40	
RESISTENCIA A LA TRACCION	ksi	14,0	19,8	41
MODULO DE TRACCION	ksi	800	800	--
RESISTENCIA A LA FLEXION	ksi	24,0	29,6	23
MODULO DE FLEXION	ksi	800	900	13
IMPACTO	ft-lbs	16,0	29,2	83
1 ksi = 6,89476·10 ³ kPa, 1 libra-pie = 1,3563 J				

Se preparó entonces una placa de muestra con negro de humo, polipropileno, polipropileno funcionalizado y esterilla E-glass, muestra B. Cabía esperar que la adición de negro de humo diera lugar a un comportamiento idéntico o ligeramente peor que el control. Sin embargo, la adición de negro de humo se tradujo realmente en un incremento del comportamiento de la placa respecto al control y a la muestra A. La muestra B mostró una mejora del 14% en el módulo de tracción y una mejora del 8% en el módulo de flexión, como se indica en la tabla 2.

ES 2 293 636 T3

TABLA 2

EFECTOS DEL NEGRO DE HUMO					
PROPIEDAD	unidades	CONTROL	A	B	% MEJORA
MODULO DE TRACCION	ksi	800	800	914	14
MODULO DE FLEXION	ksi	800	900	974	8
NEGRO DE HUMO	Y/N	NO	NO	SI	
1 ksi = 6,89476·10 ³ kPa					

Tomando como base este ensayo, se moldearon vigas de paragolpes con el material compuesto de control y con un material compuesto que utiliza polipropileno maleatado, negro de humo y el nuevo agente de apresto sobre la esterilla de vidrio. En todos los casos, los paragolpes mostraron una mejora del 20 al 60% en los ensayos de choque tanto estáticos como dinámicos 8,045 km/h (5 mph).

TABLA 3

COMPORTAMIENTO DE LA VIGA DE PARAGOLPES				
Diseño	Tipo de ensayo	Carga máxima (libras)		% mejora
		Estándar	MA-PP	
Genérico	estático	4.500	6.800	51
Furgoneta, nacional	estático	8.000	9.800	23
Sedan, nacional	estático	13.000	15.700	21
Sedan, extranjero	estático	5.100	6.900	35
Furgoneta, funcional	5 mph.	21.000	33.700	60
Deportivos, nacionales	5 mph.	12.200	17.300	42
MA-PP representa polipropileno maleatado, 1 mph = 1,609 km/h				
1 lbs = 0,45359				

Se prepararon muestras con y sin negro de humo, con y sin polipropileno funcionalizado, polipropileno y 30% de esterilla de vidrio con la tecnología de apresto ahora existente y con la nueva tecnología de apresto. Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla 4. La adición de la nueva tecnología de apresto demostró una diferencia apreciable en el comportamiento incluso sin el polipropileno funcionalizado, como puede apreciarse comparando el control con la muestra H. Separando el negro de humo pero añadiendo polipropileno funcionalizado, la muestra I mostró un descenso en todos los campos en comparación con la muestra H que contenía negro de humo y el nuevo agente de apresto. Aunque la muestra I demostró mejoras con respecto al control de negro de humo sin el agente de apresto, la muestra que contiene negro de humo, el nuevo agente de apresto y polipropileno funcionalizado produjo un comportamiento mejorado en cada uno de los campos.

TABLA 4

EXPERIMENTO CON UNA CARGA DE 30% DE VIDRIO						
PROPIEDAD	unidades	CONTROL	H	I	J	
RESISTENCIA A LA TRACCION	ksi	12,0	12,5	12,0	13,4	
RESISTENCIA A LA FLEXION	ksi	20	23	22	25	
MODULO DE FLEXION	ksi	620	806	747	853	
NEGRO DE HUMO	Y/N	SI	SI	NO	SI	
MA-PP		NO	NO	SI	SI	
Nuevo agente de apresto		NO	SI	SI	SI	
MA-PP representa polipropileno maleatado, 1 ksi = 6,89476·10 ³ kPa						

La entidad solicitante es conocedora de que en la técnica ya se conoce polipropileno funcionalizado combinado con un refuerzo de fibra de vidrio. Sin embargo, lo que se ha descrito hasta la fecha es la combinación de polipropileno funcionalizado con fibras cortadas en una longitud corta en un molde de inyección. El uso de fibras cortadas en una longitud larga, que se definen aquí como fibras con una longitud de al menos 1,27 cm (media (1/2) pulgada) o una esterilla de vidrio, aumenta de manera importante la resistencia al impacto Izod con entalladura del material compuesto, como puede verse en la tabla 5.

ES 2 293 636 T3

TABLA 5

RESISTENCIA AL IMPACTO (libras-pie/pulgada)				
Datos para polipropileno cargado con 40% de vidrio				
Cortada en longitud corta	Cortada en longitud larga	Continua	Esterilla MA-PP	
Continua			Nuevo agente de apresto	
Moldeada por inyección		Esterilla	Moldeada por compresión	
2	10	14	16	
MA-PP representa polipropileno maleatado, 1 libra-pie/pulgada = 53,398 N				

El producto principal está constituido por 0,08% de polipropileno maleatado. Cuando se comparan los datos Izod con entalladura de los dos productos empleando una esterilla continua, existe poca diferencia en los valores Izod con entalladura, como puede verse en la tabla 6.

TABLA 6

	CONTROL	MA-PP
Izod con entalladura (libra-pie/pulgada)	14,0	14,3
1 libra-pie/pulgada = 53,398 N		

Esto no se considera que sea una diferencia importante y con seguridad no constituye un descenso del comportamiento. El hecho de que esta propiedad particular resulte inafectada por la adición del polipropileno maleatado es sorprendente, puesto que todas las otras propiedades aumentan de manera importante. De este modo, es claro que el comportamiento del producto de la presente invención es único.

Resumen de la consecución de los objetos de la invención

A partir de lo anterior, resulta fácilmente evidente que la entidad solicitante ha inventado un método para la producción de un material compuesto mejorado que resulta especialmente adecuado para la producción de vigas de paragolpes para automóviles. La combinación de esterillas de vidrio continuas y aleatorias, con una nueva química de apresto sin peróxido, polipropileno y un polipropileno funcionalizado conteniendo funcionalidades anhídrido, ha demostrado que proporciona un comportamiento sorprendentemente superior en aplicaciones en vigas de paragolpes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un material compuesto laminado que comprende las etapas de:

(a) suministrar una primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado y una segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado;

(b) colocar una esterilla de vidrio (52, 52') hecha de fibras de vidrio tratadas con un producto de reacción de 2 a 22% de una amina polimérica y de 2 a 10% en peso de un organosilano, de 5 a 20% en peso de un polímero formador de película, carente de almidón, dispersable en agua, y de 50 a 90% en peso de una poliolefina emulsionada, entre dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado y dicha segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado;

(c) calentar dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado, dicha esterilla de vidrio (52, 52') y dicha segunda lámina de polipropileno funcionalizado (51);

(d) aplicar presión a dicha primera lámina caliente (50) de polipropileno funcionalizado, a dicha esterilla de vidrio (52, 52') y a dicha segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado, para formar un material compuesto laminado;

(e) enfriar dicho material compuesto laminado a temperatura ambiente.

2. Un método según la reivindicación 1, en donde la etapa (c) comprende mover dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado, dicha esterilla de vidrio (52, 52') y dicha segunda lámina de polipropileno funcionalizado (51) a través de una zona de laminación en caliente (60) y en donde la etapa (c) comprende aplicar la presión mientras dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado, dicha esterilla de vidrio (52, 52') y dicha segunda lámina de polipropileno funcionalizado (51) pasan a través de la zona de laminación en caliente (60).

3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa (e) comprende mover el material compuesto laminado a través de una zona fría (70) y aplicar una presión mientras el material compuesto laminado pasa a través de la zona fría (70).

4. Un método según la reivindicación 3, en donde la presión aplicada en la etapa (d) y la presión aplicada en la etapa (e) son iguales.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa (b) comprende colocar una primera esterilla de vidrio (52) y una segunda esterilla de vidrio (52') entre dicha primera lámina (50) de polipropileno funcionalizado y dicha segunda lámina (51) de polipropileno funcionalizado, comprendiendo además el método la siguiente etapa: alimentar una resina termoplástica fundida (54) entre dicha primera esterilla de vidrio (52) y dicha segunda esterilla de vidrio (52').

6. Un método según la reivindicación 5, en donde la composición de la resina termoplástica (54) es idéntica a la composición de dichas primera y segunda láminas (50, 51) de polipropileno funcionalizado.

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la presión aplicada en la etapa (d) y/o en la etapa (e) es del orden de 48,26 kPa a 620,53 kPa (7-90 libras por pulgada cuadrada).

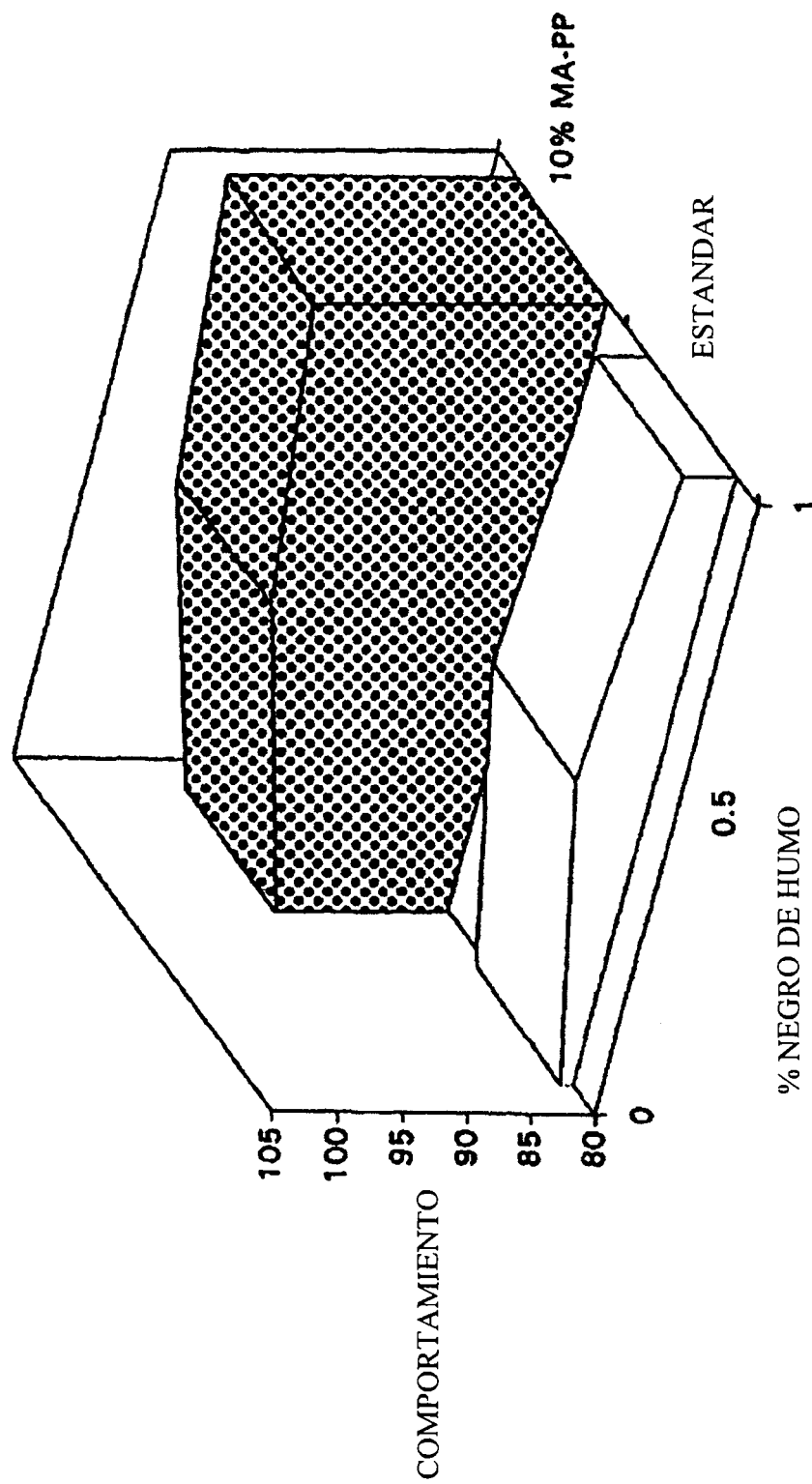
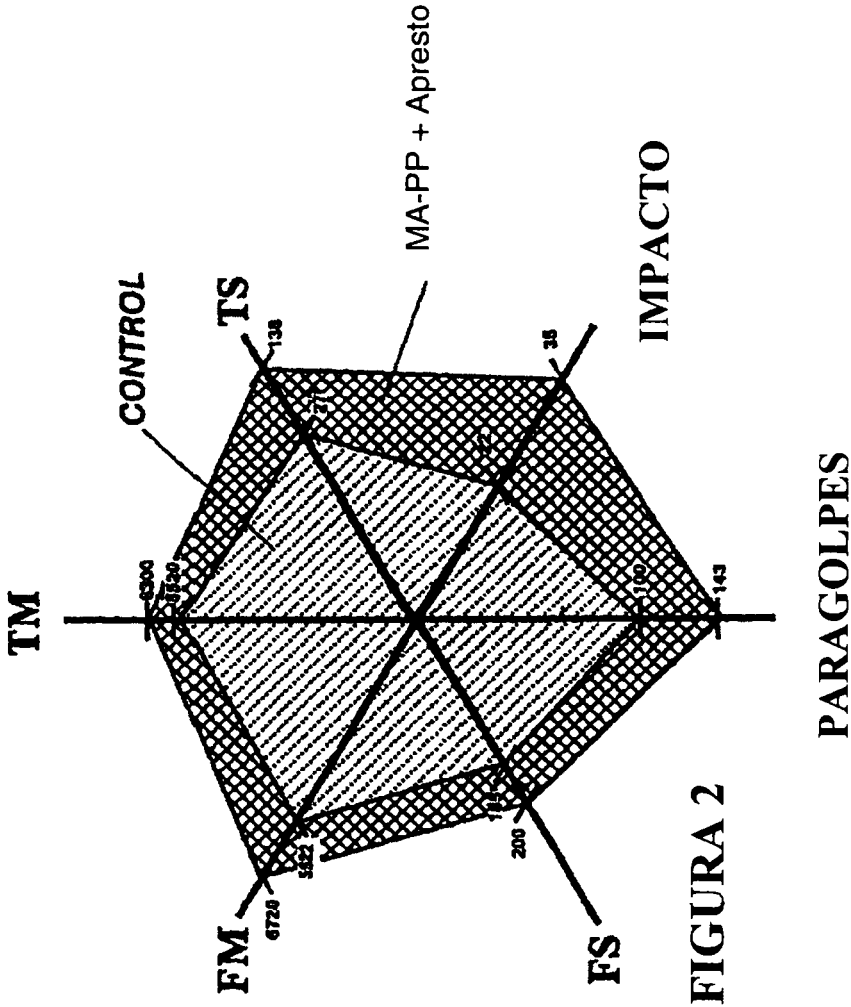


FIGURA 1

COMPARACION DE PROPIEDADES

Estandar 40% carga de vidrio versus MA-PP + Apresto



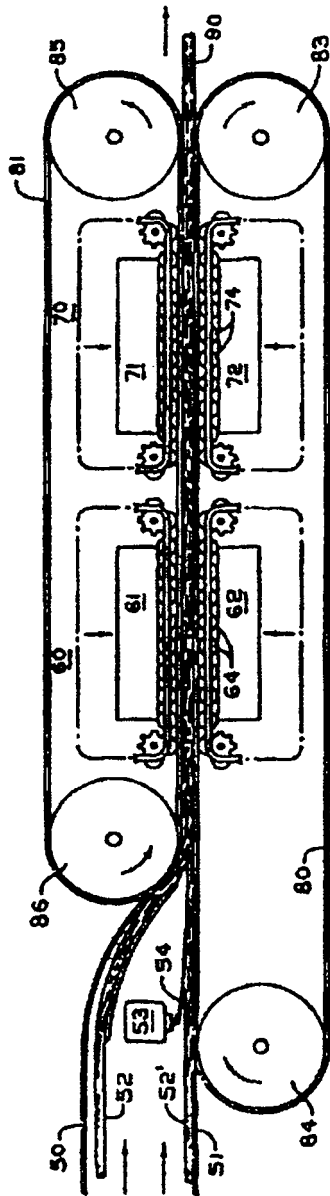


FIGURE 3

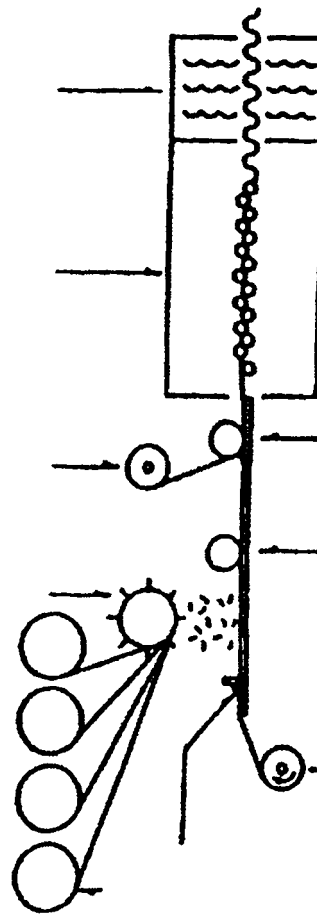


FIGURE 4