

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 641**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18

(2006.01)

C08J 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09782513 .7**

96 Fecha de presentación: **02.09.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2331611**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Método para la preparación de cuerpos moldeados planos o de láminas**

30 Prioridad:
08.09.2008 EP 08163852

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
STEININGER, Helmut;
GIBON, Cecile;
WEBER, Martin;
BREINER, Thomas;
HECKMANN, Walter y
GÖRTZ, Hans-Helmut

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 378 641 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

Método para la preparación de cuerpos moldeados planos o de láminas.

La invención hace referencia a métodos para la preparación de cuerpos moldeados planos con coeficientes de expansión térmicos anisotrópicos a partir de composiciones poliméricas termoplásticas extrudibles.

5 Los componentes de materiales sintéticos termoplásticos tienen numerosas ventajas frente a las piezas elaboradas de metal, pero también desventajas decisivas. Entre las ventajas se cuentan la baja densidad, la cual conduce a un ahorro ostensible en el peso, la capacidad de procesamiento racional en el moldeo por inyección que permite una alta medida de flexibilidad en el diseño; la resistencia inherente a la corrosión que hace superflua una medida especial anticorrosiva, y la integración sencilla de los componentes plásticos en las estructuras de metal. Como
10 parte de las desventajas están, entre otras, la baja estabilidad dimensional, atribuible a un frecuente alto nivel de absorción de agua, a la baja resistencia al calor (dependencia de la rigidez a la temperatura) y a altos coeficientes de expansión térmica (CTE, del inglés Coefficient of Thermal Expansion) de los polímeros, y los problemas de fabricación que se derivan de los mismos. Especialmente en la construcción de automóviles, los componentes de carrocerías de plástico pueden procesarse, por consiguiente, en el mejor de los casos, sólo inline (paralelo, durante el proceso) y no online (automáticamente en línea), como se desea, y normalmente incluso solo offline (fuera de la línea de proceso); es decir, que los componentes deben ensamblarse al final de la línea de pintura. De esta manera, además de los costes adicionales, también se combinan problemas de ajuste de color.

El orden de magnitud de los CTEs de los metales se encuentra en $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el de los polímeros se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) en $100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, es decir, más alto por un factor de 10. Mientras
20 que el CTE de los metales es en gran medida independiente de la temperatura, el de los polímeros se incrementa por un factor adicional de dos hasta tres cuando excede la T_g .

El uso de materiales de carga inorgánicos laminares, por ejemplo filosilicatos, es conocido como material de carga en composiciones poliméricas moldeables.

La patente WO 2006/029138 hace referencia a la producción de composiciones de poliamida solubles en agua que
25 pueden seguir procesándose para producir películas y láminas. En este caso, los filosilicatos pueden utilizarse conjuntamente. Para la producción, una solución alcohólica del polímero se mezcla con filosilicatos y se moldea para producir películas o láminas. Las láminas pueden emplearse en la industria de empaques.

La patente JP-A-57083551 hace referencia a composiciones de resina de poliamida cargadas con vermiculita que
30 tienen dureza y extensión mejoradas. Para este fin, la vermiculita con proporción de aspecto de > 5 se introduce en nylon-6,6 y se moldea por inyección. Se midieron varios coeficientes de expansión térmica en la dirección de extrusión y perpendicularmente al mismo.

En Polymer 43 (2002), páginas 6727 a 6741 se describe el comportamiento de expansión térmica de
35 nanocompuestos de nylon-6. Para este fin se incorporaron filosilicatos a nylon-6 y se extrudieron las composiciones moldeables. La extrusión condujo a cuerpos moldeados con coeficientes de expansión térmica que eran diferentes para las tres dimensiones. De esto se derivó la orientación no estadística de los filosilicatos deslaminados.

La patente EP-A-1 156 073 hace referencia a artículos moldeados de una resina de poliamida y a la preparación de
40 los mismos. Se trata de materiales para empacar productos comestibles, etc. También se indican propiedades ventajosas como las propiedades de barrera de gas frente al oxígeno y al dióxido de carbono. Las composiciones contienen un filosilicato como material de carga. Se trata de poliamidas especiales MXD6 que deben tener un contenido reducido de partículas de tipo gel. Principalmente, se preparan láminas no dilatadas o formas no dilatadas. Para producir una botella se moldea por soplado biaxialmente una composición de tres capas. En tal caso, primero se forma una composición de tres capas que se dilata biaxialmente mediante moldeo por soplado. De esta manera no se producen pilas de cuerpos moldeados, primero extrudidos y expandidos, que luego se siguen procesando mediante el método de prensado fluido o por termoconformado para producir cuerpos moldeados.

45 Sin embargo, la orientación de los filosilicatos aleatoria, y de esta manera indefinida, obtenida con los métodos anteriores y, con esta, la anisotropía asociada del coeficiente de expansión térmica no son suficientes para aplicaciones que requieren un coeficiente de expansión térmica reducido en dos dimensiones. Esto también hace referencia principalmente a productos preparados en moldeo por inyección con un grosor de pared menor a 1 mm.

El objetivo fundamental de la invención consistía en reducir, considerablemente, la expansión térmica de materiales
50 poliméricos o de cuerpos moldeados, incluso principalmente por encima de la temperatura de transición vítrea. Puesto que los componentes tridimensionales, a ajustarse de manera plana, se encuentran en el foco de interés, el CTE tiene que reducirse en dos dimensiones. Los cambios en la tercera dimensión, el grosor del componente, son menos relevantes o irrelevantes. Las modificaciones necesarias para esto en el material, su composición de mezcla o de constitución, no deben asociarse preferiblemente con una disminución de la tenacidad, es decir con una
55 fragilidad del material.

5 El objetivo se logró de acuerdo con la invención mediante un método para la preparación de cuerpos moldeados planos con coeficientes de expansión térmica anisotrópicos, a partir de composiciones poliméricas moldeables termoplásticas extrudibles mediante carga de las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas con filosilicatos laminares que tienen un diámetro en el rango de 10 a 1000 nm, y una relación de aspecto en el rango de 1 a 5 hasta 1 a 10000, extrusión de las composiciones moldeables poliméricas cargadas y subsiguiente dilatación uniaxial o biaxial del material extrudido para producir cuerpos moldeados planos o láminas, en cuyo caso los cuerpos moldeados extrudidos y dilatados o las láminas se depositan una sobre otra en pilas para elevar el grosor de capa, se comprimen o se laminan y la preparación de cuerpos moldeados se efectúa a continuación mediante extrusión o por termoconformado.

10 De acuerdo con la invención se encontró que mediante una dilatación uniaxial o biaxial de material extrudido, ya previamente orientado por corte y estiramiento en la boquilla de extrusión para producir un cuerpo moldeado plano o una lámina, puede lograrse una orientación suficientemente alta de los filosilicatos, de tal modo que el coeficiente de expansión térmica sea bajo en el plano de la superficie mientras, que sea alto perpendicularmente a la superficie. De esta manera, se vuelven accesibles cuerpos moldeados en los que el CTE se reduce en dos dimensiones.

15 Fundamentalmente, en este caso para la reducción del CTE puede aprovecharse la baja expansión térmica de compuestos inorgánicos en comparación con la de los polímeros. Si estos compuestos están mezclados de manera homogénea en forma de polvo en un polímero, el CTE disminuye de acuerdo con una regla de mezclado de manera lineal e isotrópica con la concentración del material de carga. Puesto que el CTE de los rellenos es de aproximadamente $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, para lograr efectos significativos de acuerdo con métodos conocidos, se requieren concentraciones muy altas de material de carga las cuales afectan negativamente a las propiedades mecánicas, particularmente a la tenacidad del material. Sorprendentemente, se mostró que, preferiblemente con partículas muy delgadas, laminares, es decir casi bidimensionales, ya en bajas concentraciones pudo lograrse una gran reducción de CTE, si éstas se encuentran dispersas en la matriz de polímero de la manera más homogénea posible y están presentes orientadas en un plano de la mejor manera posible. Adicionalmente, estos materiales mostraron un incremento significativo de la rigidez (módulo- E) y resistencia al calor, pero muy poca reducción de la tenacidad. Como materiales de carga laminares se emplearon preferiblemente montmorilonitas organo-modificadas (MMT) que pueden exfoliarse y distribuirse bien.

20 La dilatación uniaxial o biaxial del material extrudido para producir cuerpos moldeados planos o láminas puede lograrse mediante cualquier método adecuado. De acuerdo con una forma de realización de la invención, la extrusión se efectúa, preferiblemente, desde una boquilla de ranura ancha con dilatación subsiguiente, uniaxial o biaxial, de la lámina extruida. Según otra forma de realización de la invención, la extrusión se efectúa preferiblemente desde una boquilla anular con dilatación biaxial subsiguiente mediante soplado o moldeado por soplado. Los métodos correspondientes o las geometrías de boquillas correspondientes son conocidos por el experto en la materia.

25 Para obtener grosores de capa más altos, los cuerpos moldeados o láminas, extrudidos y dilatados pueden apilarse, por ejemplo calentándose, comprimirse o laminarse. En este paso del proceso no sufre ni la dispersión ni la orientación del material de carga. Puede prescindirse del proceso de laminación si las capas fundidas líquidas, preparadas en el proceso de coextrusión se apilan una sobre otra. Una etapa de calandrado puede llevarse a cabo a continuación para calibrar el grosor de la capa, o el tratamiento en un marco de estiramiento puede llevarse a cabo seguidamente para incrementar la orientación.

30 Una ventaja de la tecnología de lámina en este caso es la flexibilidad de la combinación de materiales. Las películas con bajo CTE pueden combinarse con películas cuyas propiedades funcionales, por ejemplo barreras de difusión, tenacidad, protección frente a las llamas, propiedades ópticas, etc. son importantes para el producto completo.

35 Al menos una lámina cargada con filosilicato puede combinarse con al menos otra lámina sintética termoplástica que sirve, por ejemplo, para la modificación de propiedades, por ejemplo respecto de la barrera de difusión o la resistencia al impacto, para producir una composición. La pila de láminas delgadas puede producirse mediante coextrusión, en cuyo caso pueden insertarse más capas de láminas o pilas de láminas mediante laminación.

40 A partir de los cuerpos moldeados o láminas se producen después cuerpos moldeados mediante extrusión o termoconformado. Estos cuerpos moldeados se emplean principalmente en la construcción de automóviles. Las partes exteriores de la carrocería, tales como guardabarros, capós, puertas y puertas de maletero son principalmente relevantes aquí, como también los accesorios interiores de los vehículos de motor.

45 En el contexto de la presente invención, la expresión "cuerpo moldeado plano" significa un cuerpo moldeado que se extiende de manera preponderante en dos dimensiones, y solo en una pequeña medida en una tercera dimensión. Por ejemplo, la longitud y la anchura del moldeado pueden ser, respectivamente, al menos 10x, preferible al menos 20x, tan grande como el grosor del cuerpo moldeado.

50 La expresión "coeficientes de expansión térmica anisotrópicos" significa que un moldeado tiene, en al menos una de las tres dimensiones, un coeficiente de expansión térmica que difiere del de las otras dimensiones. Los cuerpos moldeados preferentes según la presente invención tienen un coeficiente de expansión térmica incrementado

perpendicularmente a la superficie, y dentro de la superficie tienen un coeficiente de expansión térmica reducido en comparación con el de un polímero no cargado.

La expresión "laminar" para filosilicatos significa que, con un diámetro en el rango desde 10 nm a 1000 nm, tienen una proporción de aspecto en el rango de 1 a 5 hasta 1 a 1000.

- 5 La dilatación uniaxial o biaxial subsiguiente del material extrudido en el proceso conduce preferiblemente a una proporción de dilatación en el rango de 1:1 hasta 1:20, particularmente de manera preferente en el rango de 1:2 hasta 1:8.

10 Cualquier filosilicato laminar adecuado puede emplearse en el proceso de la invención. Los filosilicatos preferidos tienen un diámetro en el rango desde 15 nm hasta 500 nm, en particular desde 20 nm hasta 500 nm. La proporción de aspecto aquí es preferiblemente de 1 a 5 hasta 1 a 1000, principalmente de 1 a 10 hasta 1 a 100. El grosor de la capa es preferiblemente menor a 50 nm, particularmente preferible menor a 10 nm, en particular menor a 2 nm.

Los filosilicatos pueden basarse en cualquier silicato, por ejemplo montmorillonitas, silicatos de aluminio o de magnesio, bentonitas, vermiculitas, etc. Otros filosilicatos adecuados son hectorita, saponita, beidelita y nontronita.

15 En la literatura listada al principio se describen filosilicatos adecuados. Otros filosilicatos adecuados se describen en la patente WO 2008/063198 y en la patente US 5,747,560.

20 Los filosilicatos pueden ser no tratados o filosilicatos organo-modificados. Es preferible emplear filosilicatos organo-modificados. Este tipo de organo-modificación se describe, a modo de ejemplo, en la patente WO 2008/063198. Para este fin, los filosilicatos se hacen reaccionar con compuestos orgánicos que tienen un grupo extremo que es compatible con el polímero de la composición moldeable termoplástica, y además un grupo de anclaje para unirse al filosilicato.

25 Es preferible que el filosilicato se modifique a través de una reacción de intercambio de cationes con una sal orgánica adecuada, tal como una sal de amonio cuaternario, de fosfonio o imidazolio. Las sales de amonio cuaternarias adecuadas corresponden, preferiblemente, a la fórmula general $R^1R^2R^3R^4N^+$, en la que R^1 a R^4 , independientemente entre sí, son residuos de hidrocarburos lineales, ramificados o aromáticos. El fósforo también puede estar presente en lugar de nitrógeno en los cationes. La patente WO 2008/063198 describe modificaciones adecuadas.

Los residuos de hidrocarburos pueden modificarse además mediante grupos hidroxilo o grupos ácido.

A manera de ejemplo, un contraión de amonio cuaternario puede tener un grupo metilo, dos grupos hidroximetilo, y un grupo derivado de sebo (residuo de C_{14-18}).

30 Además, como cationes también pueden emplearse aminoácidos en forma protonizada, por ejemplo aminoácidos de C_{6-14} . Filosilicatos adecuados pueden obtenerse, a modo de ejemplo, de Rockwood Additives (Southern Clay Products). Además, a modo de ejemplo, pueden emplearse filosilicatos Arginotech de B+M Nottenkämper Gesellschaft für Bergbau und Mineralstoffe mbH und Co. KG (Sociedad para minería y minerales, con responsabilidad limitada y compañía).

35 La cantidad de filosilicatos puede ajustarse de acuerdo con los requerimientos prácticos. La fracción en las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas usualmente es de 0.1 % en peso, hasta 10 % en peso, preferiblemente 1 % en peso hasta 5 % en peso, respecto de toda la composición polimérica moldeable.

40 La cantidad depende del grado de dispersión de los filosilicatos en las composiciones poliméricas moldeables. Si el filosilicato se agrega a la composición polimérica moldeable terminada y, por ejemplo, se mezcla en una extrusora, la cantidad deberá seleccionarse más alta que al incorporar el filosilicato a una mezcla monomérica durante la preparación del polímero.

Esto puede atribuirse al hecho de que durante la incorporación a una extrusora, como una extrusora de doble tornillo, no puede lograrse una dispersión tan homogénea como en el caso de polimerización in-situ. Cuanto mejor sea la dispersión y exfoliación de los filosilicatos, tanto menor puede ser la cantidad empleada.

45 Además, de acuerdo con la invención es posible agregar otros materiales de carga inorgánicos a la composición polimérica moldeable termoplástica. Estos materiales de carga son principalmente materiales de carga en forma de partículas, principalmente talco. La cantidad de los otros materiales de carga empleados está de manera preferente en el rango desde 0.1% en peso hasta 10% en peso, particularmente preferente 0.5 % en peso hasta 5 % en peso.

50 De manera preferente, pueden usarse conjuntamente hasta 5 % en peso, respecto de la composición polimérica moldeable, de otros materiales de carga inorgánicos.

La composición polimérica moldeable termoplástica puede seleccionarse de composiciones poliméricas moldeables termoplásticas adecuadas cualesquiera. Preferentemente, el polímero termoplástico que sirve de base se selecciona de poliamidas, polioximetileno, tereftalato de polialquileño, como tereftalato de polietileno o tereftalato de

polibutileno, polisulfonas, poliolefinas como polietileno o polipropileno, poliestirenos, poliéteres, poliésteres, (met)acrilatos de polimetilo o copolímeros, o mezclas de los mismos que adicionalmente pueden contener cauchos. Los polímeros pueden dotarse de resistencia al impacto. De manera particularmente preferente, se emplean poliamidas y sus mezclas con PC, ABS, etc.

- 5 La preparación de los polímeros termoplásticos es conocida en general. Los polímeros pueden contener además otros ingredientes como estabilizantes frente a la luz y al calor, colorantes, desmoldantes, retardantes de llama, etc. También es posible el uso conjunto de materiales de carga fibrosos, como fibras de vidrio o fibras de carbono.

Las viscosidades de fusión de los polímeros termoplásticos empleados se encuentran, de manera preferente, en el rango de 50 Pas a 3500 Pas.

- 10 Durante la producción, la extrusión se efectúa, de manera preferente, en el rango de 220 °C a 280 °C. Durante la dilatación, las láminas poliméricas o las películas tienen, preferentemente, además una temperatura en el rango de 70 °C a 200 °C.

La invención también hace referencia a cuerpos moldeados que pueden obtenerse según uno de los métodos descritos previamente.

- 15 En láminas, el grosor de capa es preferentemente de 50 µm a 300 µm. Para laminados o cuerpos moldeados que se componen de varias láminas, el grosor es preferentemente de 1 mm a 4 mm.

Los cuerpos moldeados de la invención se emplean principalmente en la construcción de automóviles.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- 20 Se emplearon composiciones moldeables termoplásticas a base de poliamida y montmorilonitas organo-modificadas (MMT).

Dispersión homogénea.

- 25 Para una dispersión homogénea de las MMTs se siguieron dos vías. En un polímero termoplástico las MMTs pueden dispersarse bien mediante mezcla directa en la extrusora de dos tornillos (por ejemplo PA6/MMT-1). Una mejor dispersión de las MMTs y, por consiguiente, partículas también más eficientes en su acción se encontraron en productos polimerizados in situ con caprolactama (por ejemplo PA6/MMT-2).

Orientación del material de carga.

- 30 En los productos producidos mediante moldeo por inyección, de pared delgada con grosores menores a 1 mm, producidos mediante moldeo por inyección, la orientación de las MMTs resultó indefinida e insuficiente de ajustar. Por lo contrario, pudo lograrse la orientación plana deseada en láminas que se produjeron mediante extrusión a partir de una boquilla de ranura ancha y dilatación monoaxial o biaxial posterior. Esto también es cierto para las láminas sopladas, que se produjeron mediante el proceso usual por extrusión de un material fundido desde una boquilla anular y la dilatación (soplado) biaxial subsiguiente. El grosor típico de las láminas se encuentra por debajo de 300 µm.

- 35 Ya que los grosores de pared de los componentes reales están en el rango de algunos milímetros, las capas individuales de la lámina apiladas se someten a compresión o laminación en caliente, o se producen mediante un proceso de coextrusión. En este paso del proceso no sufre ni la dispersión ni la orientación del material de carga. En los productos semi-terminados así producidos, que se componen de pilas de láminas firmemente soldadas, se determinaron los valores de medición de CTE citados en los ejemplos de realización.

- 40 Materias primas

Componente A

A1: Poliamida 6 con un número de viscosidad NV de 150 ml/g, medido como solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C según ISO 307

A2: Una poliamida 6 polimerizada in situ, producida como sigue:

- 45 (Preparación del componente A en presencia del componente B)

1 kg del filosilicato B2 se disuelve o se suspende en 19 kg de caprolactama y 0,2 kg de agua. Después de adicionar 10 g de ácido propiónico y 5 l de agua se calienta la mezcla en un tanque con dispositivo para revolver a 270 °C, en cuyo caso la presión interna del tanque es de 17 bar.

Después de una precondensación de una hora, el recipiente usado se despresuriza durante un periodo de 2 horas y a continuación se condensa por 1 hora. El material fundido se descarga del tanque y se granula. El material granulado se extrae con agua caliente, se seca y a continuación se acondiciona durante 22 horas a una temperatura de 180 °C.

5 El material de partida tiene las siguientes propiedades:

NV = 163 ml/g

AEG = 32 mmol/kg

CEG = 104 mmol/kg

Componente B

10 B1: Cloisite 30B® (Southern Clay Products, Gonzales, TX, EUA), filosilicato hidrofugado con sal de amonio cuaternario.

B2: SCPX 1304® (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA), filosilicato hidrofugado con aminoácido de C₁₂ cuaternario.

Componente C

15 C1: Talco IT Extra® (Norwegian Talc, Bad Soden, DE)

Componente D

D1: Irganox 670® (Ciba Specialty Chemicals, CH)

Ejemplo 1 (P1)

20 El componente A1 se usa en combinación con 5 % en peso del componente B1. El componente D1 se adiciona en una concentración de 0,2 % en peso. La elaboración del nanocompuesto PA6 se efectúa mediante una extrusora de dos tornillos ZSK25 de la empresa Werner & Pfleiderer a 250 °C. En tal caso todos los compuestos se mezclan previamente, y la mezcla previa se carga a la entrada de la extrusora. El compuesto obtenido se granula.

25 Se preparan láminas mediante extrusión en un equipo de láminas por soplado (empresa Weber). El diámetro de tornillo de la extrusora es de 50 mm. La extrusora se opera a 50 rpm con un rendimiento de 5,4 kg/h, entre 240 °C (zona 1) y 260 °C (zona 3).

La proporción de soplado es de 1 : 2 y la velocidad de salida es de 4.8 m/min. El grosor de la lámina resultante es de aproximadamente 50 µm. De esta lámina se producen especímenes de prueba gruesos. Varias láminas se apilan para dar un grosor total de 6 mm, y comprimen a 3 bar a 225 °C por 9 minutos. El producto obtenido (llamado P1) tiene un grosor de 5 mm y se usa para las pruebas de caracterización posteriores.

30 Ejemplo 2 (P2)

35 El componente A2 se diluye con el componente A1 hasta una concentración del componente B2 al 2% en peso, y se mezcla además con el componente C1 al 2% en peso y con 0.2% en peso del componente D1. La elaboración del nanocompuesto PA6 se realiza mediante un extrusor de dos tornillos ZSK 25 a 250 °C. En tal caso, todos los componentes se mezclan previamente, y la mezcla previa se carga a la entrada de la extrusora. El compuesto obtenido (llamado P2) se granula.

40 Las láminas se producen mediante extrusión en un equipo de lámina por soplado (Weber). El diámetro del tornillo de la extrusora es de 50 mm. El extrusor se opera a 50 rpm con un rendimiento de 5,4 kg/h, entre 240 °C (zona 1) y 260 °C (zona 3). La proporción de soplado es de 1 : 2 y la velocidad de salida es de 5 m/min. La lámina obtenida tiene un grosor de aproximadamente 50 µm. De esta lámina se produce una pieza gruesa. Varias láminas se apilan juntas para dar un grosor total de 6 mm y se comprimen durante 9 minutos a 3 bar y 225 °C. La pieza obtenida (llamada P2) tiene un grosor de aproximadamente 5 mm y se usa para la caracterización adicional.

Ejemplo 3 (P3)

45 El componente A2 se usa como producto puro. Se producen láminas mediante extrusión en un equipo de lámina por soplado (empresa Weber, modelo ZE30). La extrusora se opera a 75 rpm y entre 230°C (temperatura del primer cilindro), 240°C (temperatura de la boquilla) y 250°C (centro de la extrusora). La velocidad de salida es de 4,2 m/min. La lámina obtenida tiene un grosor de aproximadamente 200 µm. De esta lámina se preparan especímenes de prueba gruesos. Varias láminas se apilan para un grosor total de 6 mm, y se comprimen a 6 bar a 225°C durante 9 minutos. El producto resultante (llamado P3) tiene un grosor de 5 mm y se usa para la caracterización adicional.

Ejemplo de comparación 1 (P4)

- 5 El componente A1 se usa como producto puro. Se producen láminas mediante extrusión en un equipo de lámina por soplado (empresa Weber, modelo ZE30). La extrusora se opera a 75 rpm y entre 230 °C (temperatura del primer cilindro y la boquilla) y 250 °C (centro de la extrusora). La velocidad de salida es de 4,2 m/min. La lámina obtenida tiene un grosor de aproximadamente 250 μm . De esta lámina se producen especímenes de prueba gruesos. Para este propósito varias láminas se apilan para un grosor total de 6 mm y se comprimen durante 9 minutos a 3 bar y 225 °C. La pieza obtenida (llamada P4) tiene un grosor aproximado de 5 mm y se usa para la caracterización adicional.

Ejemplo de comparación 2 (P5)

- 10 El componente A1 se usa en combinación con 5 % en peso del componente B1. El componente D1 se adiciona en una concentración de 0,2 % en peso. La elaboración del nanocompuesto PA6 se efectúa por medio de una extrusora de dos tornillos ZSK25 a 250 °C. En tal caso, todos los componentes se mezclan previamente en forma de una mezcla previa y se cargan a la entrada de la extrusora. El compuesto obtenido se granula. El granulado seco se procesa con una temperatura de masa de 260 °C en una máquina de moldeo por inyección para producir barras para tracción de 60 mm x 10 mm x 0,8 mm, en cuyo caso la temperatura del molde es de 35 °C.
- 15

Determinación del CTE (Coeficiente de expansión térmica)

- 20 Los CTEs se determinan en las tres direcciones (dirección de flujo, dirección transversal y a través del grosor) en un aparato TMASS6000 de la empresa Seiko. La superficie de la muestra se pule primero para obtener una superficie tersa. La muestra se inserta en la celda de medición y se calienta antes de la medición a 140 °C para asegurar que la muestra esté seca. La medición subsiguiente de los CTEs se realiza, respectivamente, con una velocidad de calentamiento de 1 K/min bajo una carga de 20 mN en el rango de temperatura de -40 °C a 120 °C.

Los resultados se indican como valores medios si se refieren a un rango de temperaturas. Dos rangos de temperaturas se diferencian: para temperaturas por debajo de T_g (- 40 °C hasta aproximadamente 40 °C) y para temperaturas por encima de T_g (cerca de 40 °C a 120 °C). También se determinó el CTE a 120 °C.

ES 2 378 641 T3

			P1	P2	P3	P4	P5
Componente	A1		94,8	57,8	0	100	94,8
	A2		0	40	100	0	0
	B1		5	0	0	0	5
	B2		0	5% en A2	5% en A2	0	0
	C1		0	2	0	0	0
	D1		0,2	0,2	0	0	0,2
Procesamiento			Lámina soplada	Lámina soplada	Lámina extrudida	Lámina extrudida	Barra prueba de fuego (moldeada por inyección)
CTE ($10^{-6} K^{-1}$)	-40 °C < T < T _g	F	59	44	41	68	62
		T	57	51	45	73	51
		P	95	116	112	85	101
	T _g < T < 120 °C	F	81	39	49	110	100
		T	83	51	61	114	63
		P	208	250	214	155	220
	T = 120 °C	F	88	36	49	121	108
		T	91	49	63	134	65
		P	253	308	268	199	266
CVE ($10^{-6} k^{-1}$)	-40 °C < T < T _g		211	211	198	226	214
	T _g < T < 120 °C		373	340	323	378	383
	T = 120 °C		432	393	381	455	439

F designa el CTE medido en dirección de flujo

T en dirección transversal (transversal a la dirección de flujo, en el plano de lámina) y

P transversalmente al plano de lámina (a través de un grosor de lámina)

REIVINDICACIONES

1. Método para producir cuerpos moldeados planos con coeficientes de expansión térmica anisotrópicos a partir de composiciones poliméricas moldeables termoplásticas mediante carga de las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas con filosilicatos laminares que tienen un diámetro en el rango de 10 a 1000 nm y una proporción de aspecto en el rango de 1 a 5 hasta 1 a 10000, extrusión de las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas cargadas y subsiguiente dilatación uniaxial o biaxial del material extrudido para producir cuerpos moldeados planos o láminas, en cuyo caso los cuerpos moldeados extrudidos o dilatados, o las láminas se apilan una sobre otra para incrementar el grosor de capa, se comprimen o se laminan, y la preparación de cuerpos moldeados se efectúa a continuación por el método de extrusión o por termoconformado.
- 5
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la extrusión se efectúa a partir de una boquilla de ranura ancha con subsiguiente dilatación uniaxial o biaxial.
- 10
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la extrusión se efectúa a partir de una boquilla anular con subsiguiente dilatación biaxial por soplado.
- 15
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los filosilicatos laminares son organomodificados.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la carga de las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas con el filosilicato laminar se efectúa antes o durante la preparación del polímero a partir de los monómeros.
- 20
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero termoplástico de la composición polimérica moldeable termoplástica se selecciona de poliamidas, polioximetilenos, tereftalatos de polialquileo, polisulfonas, poliolefinas, poliestirenos, poliéteres, poliésteres, (met)acrilatos de polimetilo o copolímeros o mezclas de los mismos que adicionalmente pueden contener cauchos.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las composiciones poliméricas moldeables termoplásticas contienen adicionalmente materiales de carga inorgánicos.
- 25
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al menos una lámina cargada con filosilicato se combina con al menos otra lámina sintética termoplástica para formar un compuesto.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque una pila de láminas se prepara mediante coextrusión.
- 30
10. Método según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque para la pila de láminas se insertan otras capas de lámina o pilas de láminas mediante laminación.
11. Cuerpos moldeados que pueden obtenerse según un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de cuerpos moldeados según la reivindicación 11 en la construcción de automóviles.