

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 333**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

B29C 44/00 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2005 E 05706696 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 1718450**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de productos de plástico microporosos**

30 Prioridad:

27.01.2004 DE 102004004237

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

27.03.2013

73 Titular/es:

**WOCO INDUSTRIETECHNIK GMBH (100.0%)
HANAUER LANDSTRASSE 16
63628 BAD SODEN-SALMÜNSTER, DE**

72 Inventor/es:

**MENGES, GEORG y
WOLF, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 333 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

Procedimiento para la fabricación de productos de plástico microporosos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de productos de plástico microporosos, según la reivindicación 1, así como a piezas de moldeo, perfiles y granulados obtenidos con este procedimiento,

5 según las reivindicaciones 19 a 21.

La proporción de componentes plásticos en el automóvil no deja de aumentar. Especialmente en el habitáculo, así como en la carrocería, se utilizan de manera creciente componentes de plástico en sustitución de materiales mucho más pesados. De este modo, los elementos plásticos reducen el peso total del vehículo, son además resistentes a la corrosión y, a menudo, son fáciles de procesar. Asimismo, se realizan numerosas aplicaciones de plástico en el

10 ámbito del motor.

Si se sustituyen, por ejemplo, los actuales componentes termoplásticos moldeados por inyección por plásticos espumados, es posible lograr una reducción de peso todavía mayor. Por lo tanto, la importancia del plástico espumado aumenta constantemente, y no sólo en la industria del automóvil. Tal como sucede con los actuales componentes termoplásticos, los elementos de plástico espumado están sometidos a fuertes requisitos de solidez.

15 Para la fabricación de componentes espumados moldeados por inyección se recurre a menudo, en la actualidad, al denominado procedimiento MuCell. En este procedimiento, el material termoplástico que debe ser espumado se plastifica en una extrusora de tornillo sin fin mezclador y se alimenta un agente espumante a una temperatura y presión a la que este agente adquiere características de fluido supercrítico en la extrusora de tornillo sin fin mezclador. En una cámara de difusión se forma, entonces, una solución completamente monofásica a partir del

20 material plastificado y el fluido supercrítico. Mediante la variación de la temperatura y la presión aguas abajo del tornillo sin fin mezclador se libera el agente espumante y se forma un material plástico espumado, súper microcelular, que se distingue por una estructura de poros muy finos y regulares. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento WO 92/17533.

25 En el documento DE 697 17 465 T2 se da a conocer un procedimiento con el que se debe intentar remediar las deficiencias del procedimiento MuCell. Con este objetivo, el agente propelente se incorpora a la corriente de material polímero fundido a través de una pluralidad de aberturas a lo largo del cilindro extrusor con el fin de obtener una solución monofásica especialmente homogénea a partir del material polímero fundido y el agente propelente.

30 Para aumentar la solidez de los materiales espumados, el documento WO 02/26482 da a conocer un cuerpo moldeado microcelular espumado, fabricado según el procedimiento MuCell, en el que se incorporan fibras, en especial fibras de vidrio, con una longitud de al menos 0,55 mm. Con el uso de un fluido supercrítico como agente propelente se debe lograr una incorporación especialmente cuidadosa de las fibras de vidrio en el cuerpo moldeado, de manera que la longitud de las fibras empleadas no disminuya de forma esencial durante la incorporación. Según el documento WO 02/26482 se obtienen cuerpos moldeados microcelulares espumados con tamaños de célula medios menores que 100 μm .

35 A diferencia del procedimiento MuCell, con el que se pueden producir cuerpos moldeados espumados de poro cerrado, el documento DE 100 05 873 A1 describe una vía para obtener sistemas de células abiertas. Para alcanzar un grado especialmente alto de porosidad con células abiertas en estructuras espumadas extruidas, se puede recurrir según el documento DE 100 05 873 A1 al uso de dióxido de carbono o nitrógeno como agente propelente, en combinación con, por ejemplo, partículas de carbono como formadoras de núcleos. De este modo se obtienen

40 placas de espuma con suficiente resistencia al moldeo térmico.

Dado que las propiedades mecánicas de los componentes moldeados espumados se pueden mejorar habitualmente con el uso de tamaños de célula menores, el documento DE 101 42 349 A1 ha modificado el procedimiento MuCell con este objetivo, agregando a la masa fundida termoplástica un aceite de silicona o un caucho reticulante, con un tamaño de partícula menor que 1 μm , como aditivo. De esta manera, se pueden obtener termoplásticos espumados con tamaños de célula en el intervalo de 5 a 150 μm .

45

El documento US 2002/171164 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada, un perfil o granulado espumados, utilizando un material de partida polímero y nanopartículas.

Del mismo modo, en la tesis de S. Schäper "Nucleación de espumas de reacción de poliuretanos, impulsada de forma termodinámica" ("*Nukleierung thermodynamisch getriebener Polyurethan-Reaktionsschäume*"), RWTH Aquisgrán, 1977, se describe la influencia de agentes de nucleación seleccionados sobre la formación de piezas de plástico espumado. Se ha encontrado que ni el carbón activado, con aire absorbido en su superficie, ni el politetrafluoroetileno (PTFE) en polvo pueden contribuir de manera demostrable a mejorar la formación de burbujas ni la estructura de espuma.

50

En las piezas moldeadas no espumadas y espumadas, obtenidas según los procedimientos del estado de la técnica se observa siempre una contracción en el proceso de fabricación, por lo que habitualmente no es posible prescindir del moldeo de compresión en la conformación. Como inconveniente adicional, en particular en la fabricación de componentes del interior de la carrocería, se detecta a menudo deformación. Hasta la fecha, una gran desventaja de los cuerpos moldeados de plástico espumado ha sido su superficie ópticamente poco atractiva por ser excesivamente rugosa, motivo por el que en el estado de la técnica se utilizan normalmente componentes recubiertos con película. Adicionalmente, se han propuesto múltiples medidas para optimizar la superficie de piezas moldeadas espumadas. Por ejemplo, en el llenado del molde con el polímero fundido se puede aplicar lo que se denomina procedimiento de contrapresión de gas, en el que en el frente de fluidez la presión se incrementa por encima de la presión crítica. De esta forma es posible suprimir la formación de burbujas en la superficie del frente de fluidez. En general, se ha puesto de manifiesto que este procedimiento es adecuado solamente para piezas de pared gruesa, ya que formación de burbujas no sólo se suprime en la propia superficie, sino que en la mayoría de los casos afecta a toda la capa frontal de la pieza de moldeo espumada. Además, para optimizar la superficie se puede trabajar con un procedimiento de dos componentes, en el que se introduce en el molde, a través de un orificio de masa fundida, en primer lugar, un primer material fundido que está exento de burbujas, es decir, por ejemplo, que no contiene propelente. Inmediatamente después, se introduce en el molde un segundo material fundido, que está mezclado con un agente propelente apropiado. Dado que los gases disueltos en el material fundido reducen de forma relativamente intensa la viscosidad del material fundido, en este procedimiento se deben adoptar medidas especiales para asegurar que los diferentes componentes utilizados en el material fundido estén coordinados entre sí en cuanto a su comportamiento de fluidez. Por lo general, a causa de la desgasificación del material fundido central que se produce en este procedimiento, no es posible excluir por completo la formación de cavidades de contracción entre las dos fases de material fundido, que tienen distinta consistencia.

Por consiguiente, sería deseable disponer de un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas que no esté lastrado con los inconvenientes del estado de la técnica. La presente invención tuvo como misión, por lo tanto, hacer accesible un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas espumadas en el que los componentes experimenten escasa o nula contracción, así como una deformación reducida o despreciable, que exhiban muy buena capacidad para amortiguar el ruido y las vibraciones y que, además, se distingan por una superficie ópticamente atractiva, sin depender de medidas o materiales adicionales.

La misión de la invención se resolvió por medio de un procedimiento según las características de la reivindicación 1.

El procedimiento de la invención según la reivindicación 1 se puede aplicar básicamente a todos los dispositivos de moldeo por inyección y extrusión o sistemas de moldeo a presión con los que se pueden producir plásticos espumados según procedimientos convencionales. Esto también es especialmente aplicable a máquinas de procesamiento tales como las que se usan para llevar a cabo el procedimiento MuCell, por ejemplo, según el documento DE 692 32 415 T2. En consonancia, en una realización, el procedimiento según la invención representa también un perfeccionamiento del procedimiento MuCell, aunque no se limita a éste, sino que puede ser implementado en principio en cualquier procedimiento de fabricación de piezas de plástico espumado. En el procedimiento según la presente invención es importante garantizar el uso de al menos un material fluido en la unidad plástica que comprenda, al menos en parte, el sistema bifásico líquido/gaseoso, y que exhiba una fase líquida continua, en donde este material sea capaz de volver a perder su fluidez en caso de reducirse la temperatura. Por otra parte, en el caso de cauchos y otros materiales durómeros, el material de la matriz puede reticular cuando el aporte térmico supere temperaturas críticas, perdiendo por lo tanto su fluidez.

Adicionalmente, se debe tener cuidado para que la preparación y el mezclado de los componentes individuales se lleven a cabo de manera que, en el peor de los casos, se produzca una adhesión moderada, pero mejor nula entre el material plástico de partida y las nanopartículas. Cuanto peor es la adhesión entre estos dos componentes, más conveniente es la formación de una estructura de espuma regular y de poro fino. Porque mientras más incompleta sea la reticulación entre el material polímero fundido y las nanopartículas, más rápidamente se iniciará normalmente la formación de los núcleos. Por ejemplo, son especialmente preferidos los sistemas de material plástico fundido y nanopartículas en los que el ángulo de mojado es menor que 30°.

En una conformación especialmente adecuada del procedimiento según la invención se utilizan nanopartículas con una estrecha distribución de tamaño de grano. De esta forma, se obtiene una estructura de espuma especialmente uniforme, con un número elevado de poros muy pequeños.

Es posible obtener resultados particularmente satisfactorios, en especial en relación con superficies ópticamente aceptables, mediante un pretratamiento de las nanopartículas con un agente antiadherente en la unidad de plastificación o en la unidad de mezcladura, antes de su incorporación en una masa fundida polímera que contiene el material polímero de partida. Agentes antiadherentes adecuados son, por ejemplo, grasas o sustancias con propiedades semejantes. De manera alternativa, además de los agentes antiadherentes, o en lugar de los mismos, en la fabricación de las nanopartículas se puede renunciar a humedecerlas con agentes promotores de la adhesión. Un procedimiento apropiado para fabricar estas nanopartículas se puede encontrar, por ejemplo, en la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª edición, Vol. 4, páginas 284 a 298, omitiendo la etapa de agregar

promotores de la adhesión en la correspondiente fase del procedimiento. Además, según una forma de realización adicional, se puede coordinar entre sí la polaridad de los materiales polímeros y del agente propelente con el fin de suprimir los fenómenos de adhesión descritos anteriormente. Por ejemplo, según una forma de realización preferida, en el caso de materiales polímeros no polares tales como, por ejemplo, poliolefinas, se puede recurrir al agua como agente propelente. Por el contrario, si se deben espumar materiales polímeros polares, por ejemplo, poliamidas, poliésteres, poliuretanos o poliéteres, es recomendable usar un agente propelente no polar, por ejemplo, nitrógeno supercrítico o dióxido de carbono supercrítico. Preferiblemente, las nanopartículas también se tratan previamente con los correspondientes agentes propelentes. Evidentemente, al mismo tiempo o además, es posible utilizar como antiadherentes compuestos cuyo carácter polar o no polar se diferencie fuertemente de la naturaleza polar o no polar de las nanopartículas o de los materiales precursores de las nanopartículas. Por ejemplo, si hay presentes nanopartículas o materiales precursores de nanopartículas polares, se utiliza preferiblemente una sustancia no polar como agente antiadherente. Lo mismo es aplicable, a la inversa, para nanopartículas no polares.

Como materiales plásticos polímeros de partida se toman en consideración, por ejemplo, polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos, ambos preferiblemente en forma granulada. Polímeros termoplásticos adecuados se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que comprende polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéteres, poliimidas, poliestirenos, poliuretanos, poliéter cetonas, sulfuros de polifenileno, éteres de polifenileno, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acrilonitrilo, polisulfonas, cloruros de polivinilo, polímeros SAN, resinas epoxídicas, polímeros de resina fenólica, respectivamente en formas modificadas a resistencia elevada a los choques y no modificadas a resistencia elevada a los choques, así como sus mezclas. El experto en la técnica conoce, en general, los plásticos termoplásticos así como su fabricación.

Como elastómeros termoplásticos, el experto en la técnica toma en consideración, por ejemplo, los sistemas S-EB-S, SBS, SIS, EPDMIPP, poliamida, poliéster o TPU.

Por nanopartículas se deben entender las partículas presentes con un tamaño en el intervalo de nanómetros, es decir, en el intervalo de aproximadamente $0,5 \times 10^{-9}$ hasta 10^{-6} m. En el sentido de la presente invención, los materiales con un tamaño de partícula mayor se designan en general como materiales precursores de nanopartículas, en donde también estos materiales precursores pueden estar presentes en tamaños menores que 10^{-6} m.

Como nanopartículas se toman en consideración también aquellas accesibles a partir de materiales precursores de nanopartículas en forma deslaminada o exfoliada. En este sentido, se hace referencia especialmente a montmorillonita, esmectita, illita, sepiolita, paligorskita, muscovita, allivardita, amesita, hectorita, fluorhectorita, saponita, beidelita, talco, nontronita, stevensita, bentonita, mica, vermiculita, fluorvermiculita, halosita y tipos de talco sintético que contienen flúor, así como sus mezclas. Por nanopartículas exfoliadas o filosilicatos deslaminados, en el sentido de la presente invención, se deben entender, por ejemplo, las sustancias cuyos intervalos de capa se amplían inicialmente por reacción con los denominados agentes de hidrofobicidad con, eventualmente, subsiguiente hinchamiento, por ejemplo, por la adición de monómeros tales como caprolactama. Adicionalmente, son adecuados también los compuestos de silicio que se obtienen por el proceso sol gel.

En este caso, resulta conveniente que la longitud y/o anchura media de las nanopartículas usadas se encuentre en el intervalo de 10 hasta 700 nm, en especial en el intervalo de 20 hasta 500, preferiblemente 250 nm, y que el grosor medio o el radio de estas nanopartículas se encuentre en el intervalo de 1 hasta 250 nm, preferiblemente 1 a 80 nm, de forma especialmente preferida de 1 a 50 nm y, en particular, de 1 hasta 10 nm.

Preferiblemente, los materiales precursores de nanopartículas se dividen o se desfolian por cizallamiento en una unidad de plastificación hasta formar nanopartículas adecuadas.

En principio, se puede recurrir a agentes propelentes tanto químicos como físicos, o a mezclas de ambos tipos de propelentes. Como agentes propelentes químicos adecuados se toman en consideración, por ejemplo, compuestos azo y diazo, en especial diamida del ácido azodicarboxílico, sulfhidrazidas, semicarbazidas, ácido cítrico y sus ésteres, compuestos de peroxo, triazina, tetrazol, tetrazonio o tetramina, y carbonatos alcalinos o alcalino-térreos, en particular compuestos de bicarbonato. Agentes propelentes físicos adecuados están representados por agua, metanol, etanol, éter dimetilico, metano, etano, i- o n-propano, n-butano, n- o i-pentano, ciclopentano, hexanos, heptanos, heptenos, benceno y sus derivados, hidrocarburos clorofluorados, dióxido de carbono o nitrógeno, o similares. Los hidrocarburos saturados e insaturados mencionados pueden estar presentes en cualquier forma isómera. Se obtienen resultados especialmente satisfactorios con el uso de agua, dióxido de carbono y nitrógeno.

De manera especial, para obtener una superficie apropiada del cuerpo moldeado espumado es recomendable utilizar agua, dióxido de carbono y nitrógeno en estado supercrítico.

Otro factor que contribuye a la obtención de una superficie libre de defectos es el molde, en particular cuando se utilizan materiales de partida termoplásticos, o al menos una zona del molde, o al menos una zona del interior del molde, al menos durante una parte del proceso de llenado con el material polímero fundido y/o al menos durante una

- 5 parte del proceso de enfriamiento del material de moldeo que forma la pieza moldeada, cuando se encuentra a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, en particular por encima de la temperatura de reblandecimiento del material de moldeo que forma la pieza moldeada. Moldes adecuados, en los que la pared del molde se puede ajustar a una temperatura elevada, por ejemplo, próxima a la temperatura de fusión del material de moldeo en el momento de contacto de la masa fundida, se encuentran ya disponibles en el comercio o se pueden construir fácilmente de manera conocida por el experto en la técnica. Por ejemplo, estos moldes pueden tener canales de 10 temperatura en la zona de la superficie del molde, los cuales están conectados con un sistema de circulación de vapor.
- 10 En una realización conveniente, para la fabricación de perfiles o piezas moldeadas a partir de termoplásticos en fase de solidificación y parcialmente cristalinos, se propone que al menos una parte de al menos la superficie del molde tenga una temperatura que sea entre 5°C y 20°C menor que la temperatura de reblandecimiento o la temperatura de cristalización del material de moldeo que forma la pieza moldeada o el perfil.
- 15 Además, cuando para la fabricación de perfiles o piezas moldeadas se usan como material inicial masas fundidas que solidifican de manera amorfa, se prefiere que al menos una parte de al menos la superficie del molde tenga una temperatura que sea entre 5°C y 30°C mayor que la temperatura de reblandecimiento del material de moldeo que forma la pieza moldeada o el perfil.
- 20 Asimismo, se alcanza un efecto beneficioso en relación con las propiedades de la superficie de las piezas moldeadas de plástico espumado cuando al menos una parte, en especial al menos la superficie del molde, es mala conductora del calor. Como materiales apropiados, con mala conducción del calor, se mencionan la cerámica y los plásticos. Además, de manera alternativa o adicional, es posible aplicar sobre la pared interior del molde, al menos en zonas determinadas, una capa o recubrimiento termoaislante, por ejemplo, un recubrimiento de plástico o cerámica. Los recubrimientos plásticos apropiados están basados, por ejemplo, en poliestireno, incluido poliestireno 25 sindiotáctico, o politetrafluoroetileno (PTFE), o en resinas sintéticas adecuadas tales como resinas fenólicas, epoxi, de poliéster o silicona. En general, son suficientes espesores de capa dentro del intervalo de 0,2 hasta 0,8 mm, habiéndose demostrado que un espesor de capa de aproximadamente 0,4 mm es suficiente para muchas aplicaciones.
- 30 Por supuesto, resulta posible aplicar, independientemente de la calidad de la superficie obtenida, una capa de película al menos sobre una parte de la superficie del molde antes de llenarlo con el material polímero fundido. El experto en la técnica conoce suficientemente los procedimientos para la retro-espumación de láminas, así como las láminas que se toman en consideración para llevar a cabo este procedimiento.
- 35 El procedimiento según la invención se puede llevar a la práctica en dispositivos de moldeo por inyección, sistemas de moldeo a presión o extrusoras disponibles en el comercio, motivo por el que la unidad de plastificación puede ser un componente de un dispositivo de este tipo o puede ser en sí misma un dispositivo de esta clase. Sistemas de moldeo a presión adecuados incluyen, por ejemplo, una prensa así como el molde correspondiente.
- 40 Una combinación de equipos adecuada para la realización del procedimiento según la invención puede constar, por ejemplo, de una máquina de moldeo por inyección, provista de un embudo de entrada aislado térmicamente y resistente a la presión que, a su vez, está conectado a través de una esclusa con un primer depósito en forma de autoclave, en el que se trata el material plástico de partida con el agente propelente, en especial saturado. El material plástico de partida tratado con el agente propelente se puede dosificar entonces, en función de las 45 necesidades, a través de una esclusa y un embudo de alimentación a la unidad de plastificación de la máquina de moldeo por inyección. Este material es captado e incorporado por medio del tornillo sin fin de plastificación.
- 50 Es posible llevar a cabo una granulación del polímero fundido según el procedimiento de la invención, con formación de un granulado no espumado, manteniendo, por ejemplo, la presión de la unidad de plastificación o en la unidad de mezclado suficientemente alta, de manera que el agente propelente introducido en estos dispositivos no tenga la posibilidad de espumar. En su lugar, el agente propelente se mantiene disuelto en el material fundido. En una forma de realización adecuada, la unidad de plastificación o la unidad de mezclado pueden tener al menos una zona de refrigeración, por ejemplo, en la dirección o en la zona donde emerge el material fundido, por ejemplo, en forma de una extrusora de refrigeración, de modo que cuando el material fundido abandona el molde, el agente propelente permanece en el granulado solidificado o en fase de solidificación, no espumado o sólo ligeramente espumado. En una realización, este material fundido que ya ha sido refrigerado se puede incorporar, por ejemplo, inmediatamente en un baño de agua refrigerado, formando un granulado bajo condiciones conocidas. En consecuencia, en este granulado no espumado las nanopartículas y el agente propelente están dispuestos de forma contigua. Evidentemente, es posible modificar el patrón de temperatura y/o presión en la variante de procedimiento descrita anteriormente, de tal manera que el granulado sólo esté escasamente espumado, es decir, esté ligeramente 55 espumado o pre-espumado, conteniendo todavía suficiente agente propelente en el granulado como para utilizarlo en la fabricación de piezas moldeadas o perfiles espumados. En principio, resulta igualmente posible fabricar no sólo granulados no espumados por el procedimiento según la invención. También se pueden obtener piezas moldeadas y

perfiles en estado ligeramente espumado o pre-espumado que, cuando se vuelvan a calentar, produzcan una espumación completa.

5 Los materiales plásticos de partida no espumados o pre-espumados tienen además la ventaja de poder ser usados y comercializados como mezcla maestra. Mediante la adición de un material plástico de partida que no contiene agente propelente, se puede utilizar un adelgazamiento intencionado para fijar una densidad o distribución de poros deseada. Los materiales plásticos de partida según la invención se pueden mezclar homogéneamente, por ejemplo, antes de introducirlos en una unidad de plastificación o una unidad de mezclado.

10 El procedimiento según la invención permite obtener piezas de plástico moldeadas y espumadas que se distinguen por una estructura de espuma muy uniforme y de poro fino, con un tamaño medio de poro menor que $100\ \mu\text{m}$, preferiblemente menor que $10\ \mu\text{m}$ y, de forma especialmente preferida, menor que $1\ \mu\text{m}$. Por lo tanto, las piezas de plástico tienen tamaños medios de poro que son menores que los tamaños de poro de las piezas espumadas convencionales, según el estado actual de la técnica. Las piezas moldeadas, perfiles o granulados adecuados según la invención tienen, por ejemplo, tamaños medios de poro en el intervalo de $0,1$ hasta $10\ \mu\text{m}$. Las piezas moldeadas obtenidas de este modo no exhiben prácticamente ninguna contracción, por lo que resulta posible trabajar sin compresión. Del mismo modo, no se producen tensiones internas, o sólo lo hacen en escasa medida, por lo que no se observa deformación de las piezas. Especialmente conveniente es, adicionalmente, el hecho de que el material polímero fundido que se obtiene permite trabajar con unidades de bloqueo más grandes o más ligeras. Sin embargo, las piezas plásticas moldeadas que se obtienen con el procedimiento según la invención se distinguen, de manera especial, por una superficie ópticamente impecable que, por ejemplo, es suficiente para permitir aplicaciones visibles en el automóvil, sin necesidad de etapas adicionales de corrección. Es especialmente ventajoso, además, el elevado grado de amortiguación del ruido y de las vibraciones que se puede alcanzar con las piezas de plástico.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada, perfil o granulado espumados, utilizando materiales polímeros, que comprende:
- 5 a) Poner a disposición material de partida polímero, en donde el material de partida polímero comprende un polímero termoplástico y/o un elastómero termoplástico, y nanopartículas preparadas con un agente propelente químico;
- b) mezcla simultánea o secuencial del material de partida polímero y de las nanopartículas preparadas con un agente propelente en al menos un primer depósito;
- 10 c) introducción de la mezcla de material de partida polímero y nanopartículas preparadas con un agente propelente desde al menos un primer depósito en una unidad de plastificación o una unidad de mezclado, para la fabricación de una masa fundida polímera al menos parcial;
- d) distribución de la masa fundida polímera en al menos un molde o extrusora, con formación de una pieza moldeada o perfil espumados, y extracción o retirada de la pieza moldeada o del perfil del molde o extrusora; o granulación de la masa fundida polímera con formación de un granulado espumado.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que una parte de las nanopartículas preparadas con el agente propelente se mezcla con una parte del material de partida polímero en al menos un primer depósito, y por que, antes de la introducción en la unidad de plastificación o en la unidad de mezclado, la mezcla obtenida se combina con un agente propelente hasta saturación o saturación parcial, y/o se deposita en éste.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la parte residual de las nanopartículas preparadas con un agente propelente y/o la parte residual del material de partida polímero se combinan con la mezcla de material de partida polímero, las nanopartículas preparadas con un agente propelente y el agente propelente en el primer depósito.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de partida polímero o una parte del mismo, y/o las nanopartículas preparadas con un agente propelente, se depositan en el agente propelente bajo condiciones determinadas de presión y temperatura, en especial durante el tiempo necesario para que el material de partida polímero y/o las nanopartículas preparadas con un agente propelente estén casi o esencialmente saturados por completo con el agente propelente, o hayan alcanzado un grado de saturación predeterminado.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que las nanopartículas, antes de la mezcla con el material de partida polímero o una parte del mismo, se depositan en el agente propelente.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de partida polímero y las nanopartículas, antes de la introducción en la unidad de plastificación o la unidad de mezclado, especialmente en el primer depósito, se someten a presión elevada y/o a temperatura elevada.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero termoplástico se selecciona del grupo compuesto por poliolefinas, polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéteres, poliimidias, poliéter cetonas, poliestirenos, poliuretanos, sulfuros de polifenileno, éteres de polifenileno, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acrilonitrilo, polisulfonas, cloruros de polivinilo, polímeros SAN, resinas epoxi, resinas fenólicas, respectivamente en formas modificadas a resistencia a los choques y no modificadas a resistencia a los choques, así como sus mezclas.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elastómero termoplástico se selecciona del grupo compuesto por sistemas S-EB-S, SBS, SIS, EPDMIPP, poliamida, poliéster, TPU.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como nanopartículas se utilizan silicatos de capa, en especial montmorillonita, esmectita, illita, sepiolita, paligorskita, muscovita, allivardita, amesita, hectorita, fluorohectorita, saponita, beidelita, talco, nontronita, stevensita, bentonita, mica, vermiculita, fluorovermiculita, halosita y tipos sintéticos de talco que contienen flúor, así como sus mezclas, y/o al menos un compuesto de silicio apropiado para un proceso sol gel, en especial ácido silícico pirógeno, y/u hollines generados sobre la base de carbón, y/o nanotubos o nanopolvos.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la longitud y/o anchura medias de las nanopartículas utilizadas se encuentran en el intervalo de 20 hasta 500 nm, y/o el grosor y/o el radio medios de estas nanopartículas se encuentran en el intervalo de 1 hasta 250 nm.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente propelente químico se selecciona del grupo formado por compuestos azo o diazo, en especial diamida del ácido azodicarboxílico,

sulfohidrazidas, semicarbazidas, ácido cítrico y sus ésteres, compuestos de peroxo, triazina, tetrazol, tetrazonio o tetramina, y carbonatos alcalinos y alcalino-térreos, en especial compuestos de bicarbonato.

- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que especialmente cuando se utilizan materiales de partida termoplásticos, al menos una zona del molde o al menos una zona de la cara interior del molde, al menos durante una parte del proceso de llenado con la masa fundida polímera y/o al menos durante una parte del proceso de refrigeración de la masa fundida que forma la pieza moldeada, muestra una temperatura por encima de la temperatura ambiente, en particular por encima de la temperatura de reblandecimiento de la masa de moldeo que forma la pieza moldeada.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que especialmente para la fabricación de perfiles o piezas moldeadas a partir de termoplastos que solidifican de manera parcialmente cristalina, al menos una parte de al menos la superficie del molde exhibe una temperatura que es entre 5°C y 20°C menor que la temperatura de reblandecimiento o la temperatura de cristalización de la masa de moldeo que forma la pieza moldeada o el perfil.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para la fabricación de perfiles o piezas moldeadas a partir de material fundido que solidifica de manera amorfa, al menos una parte de al menos la superficie del molde exhibe una temperatura que es aproximadamente 5°C hasta 30°C mayor que la temperatura de reblandecimiento de la masa de moldeo que forma la pieza moldeada o el perfil.
- 20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una parte, especialmente de la superficie del molde, está construida como mala conductora del calor, comprende en especial acero, acero de alta aleación y/o titanio, y/o está provista de un recubrimiento de cerámica y/o plástico.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes de llenar el molde con el material polímero fundido, se deposita al menos una capa laminada al menos sobre una parte de la superficie del molde.
- 25 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la unidad de plastificación forma parte de un dispositivo de moldeo por inyección, un sistema de moldeo a presión o una extrusora, o constituye un molde de moldeo por inyección, un sistema de moldeo a presión o una extrusora.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el molde o el sistema de moldeo a presión se llenan con un gas a presión elevada, antes del llenado con la masa polímera fundida.
19. Pieza moldeada, obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 18.
- 30 20. Perfil, obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 18.
21. Granulado, obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 18.