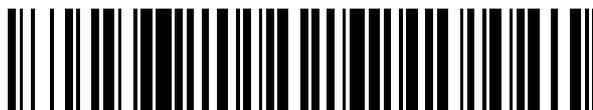


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 003**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/06** (2006.01)

**B29C 44/34** (2006.01)

**B32B 5/18** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B65D 81/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2008 E 11192389 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2428358**

54 Título: **Un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa**

30 Prioridad:

**17.01.2007 US 885374 P**

**24.01.2007 US 886506 P**

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

**29.07.2015**

73 Titular/es:

**MICROGREEN POLYMERS, INC. (50.0%)**

**7220-201st Street NE**

**Arlington, WA 98223, US y**

**UNIVERSITY OF WASHINGTON (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NADELLA, KRISHNA;**

**BRANCH, GREGORY, L.;**

**KUMAR, VIPIN y**

**WAGGONER, MICHAEL, A.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 542 003 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

Un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento de fabricación de materiales plásticos espumados, más específicamente a objetos de materiales termoplásticos espumados microcelulares.

**Antecedentes de la invención**

10 Una espuma plástica microcelular se refiere a un polímero que se ha espumado de manera especial para así crear microporos o celdas (también denominadas a veces burbujas). La definición común incluye espumas que tienen un tamaño de celda promedio del orden de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, y normalmente oscilan entre 0,1 aproximadamente y 100  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente. En comparación, las espumas plásticas convencionales normalmente tienen un diámetro de celda promedio que oscila entre 100 y 500  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Debido a que las celdas de espumas plásticas microcelulares son tan pequeñas, para el observador casual estas espumas especiales en general tienen el aspecto de un plástico sólido.

15 Las espumas plásticas microcelulares se pueden usar en numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, aislamiento, envasado, estructuras, y filtros (D. Klemptner y K.C. Fritsch, eds., Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, Múnich (1991)). Las espumas plásticas microcelulares tienen muchas características únicas. Específicamente, ofrecen buenas propiedades mecánicas y al mismo tiempo una reducción en los costes de material y el peso. Esta es una de las ventajas de las espumas microcelulares sobre las espumas convencionales en las que la reducción del peso en general se consigue a costa de una reducción en las propiedades mecánicas. Además, en la tecnología de producción de espumas convencionales, normalmente se usan como agentes de espumación clorofluorocarbonos (CFC) o hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que dañan la capa de ozono, así como hidrocarburos inflamables. La tecnología de procesamiento de espumas microcelulares, por el contrario, tiene la ventaja adicional de usar agentes de espumación respetuosos con el medio ambiente tales como, por ejemplo, dióxido de carbono y nitrógeno.

25 El procedimiento de fabricación de espumas plásticas microcelulares se ha desarrollado en base a la inestabilidad termodinámica que provoca la nucleación celular (J.E. Martini, SM Thesis, Department of Mech. Eng., MIT, Cambridge, Mass. (1981)). En primer lugar, un polímero se satura con un agente de espumación volátil a alta presión. A continuación, por medio de una caída rápida de presión, se reduce la solubilidad del agente de espumación en el polímero, y el polímero se vuelve supersaturado. El sistema se calienta para ablandar la matriz polimérica y se produce la nucleación de un gran número de celdas. El agente de espumación se difunde tanto hacia fuera como hacia un gran número de celdas pequeñas. Dicho de otra manera, la espuma plástica microcelular se puede producir saturando un polímero con un gas o un fluido supercrítico y usando una inestabilidad termodinámica, normalmente una caída rápida de presión, para generar miles de millones de celdas por centímetro cúbico (es decir, una densidad de burbujas superior a  $10^8$  celdas por centímetro cúbico) dentro de la matriz polimérica.

35 Existen varias patentes y publicaciones de patente que desvelan diversos aspectos de las espumas plásticas microcelulares y los procedimientos para su fabricación. En este sentido son ilustrativas las siguientes:

40 La patente de Estados Unidos N° 4.473.665 de Martini-Vvedensky y col. (expedida el 25 de septiembre de 1984) desvela espumas plásticas microcelulares y procedimientos relacionados. En esta patente, se desvela un procedimiento en discontinuo en el que una lámina de plástico u otro artículo se impregna con un gas inerte a presión; la presión se reduce hasta presión ambiente; la lámina o artículo de plástico se calienta hasta un punto de ablandamiento para iniciar la nucleación de burbujas y la espumación; y cuando se ha conseguido el grado de espumación deseado, la lámina o artículo de plástico se inactiva para terminar la espumación. El producto resultante es una espuma plástica microcelular que tiene celdas distribuidas de manera uniforme, todas del mismo tamaño aproximado.

45 La patente de Estados Unidos N° 4.761.256 de Hardenbrook y col. (expedida el 1 de marzo de 1998) desvela un procedimiento en el que se impregna una red de material plástico con un gas inerte y el gas se difunde fuera de la red de manera controlada. La red se vuelve a calentar en una estación externa a la extrusora por inducir la espumación, en la que se controla la temperatura y duración del procedimiento de espumación para así producir celdas distribuidas de manera uniforme. El procedimiento está diseñado para proporcionar la producción continua de láminas microcelulares de plástico espumado.

55 La patente de Estados Unidos N° 5.158.986 de Cha y col. (expedida el 27 de octubre de 1992) desvela la formación de espumas plásticas microcelulares mediante el uso de un agente supercrítico como agente de soplado. En un procedimiento en discontinuo, un artículo plástico se sumerge a presión en un fluido supercrítico durante un periodo de tiempo, y a continuación se devuelve rápidamente a condiciones ambientales para así crear un cambio en la solubilidad y la nucleación. En un procedimiento continuo, se extruye una lámina polimérica, que se puede pasar a través de rodillos en un contenedor de fluido supercrítico a presión, y a continuación se expone rápidamente a condiciones ambientales. En otro procedimiento continuo, se establece una corriente polimérica fundida saturada de

fluido supercrítico. La corriente polimérica se calienta rápidamente, y la estabilidad termodinámica resultante (cambio en la solubilidad) genera sitios de nucleación (mientras el sistema se mantiene a presión para impedir un crecimiento significativo de las celdas). A continuación la corriente polimérica se inyecta en una cavidad de moldeo en la que se reduce la presión y se deja que crezcan las celdas.

- 5 La patente de Estados Unidos N° 5.684.055 de Kumar y col. (expedida el 4 de noviembre de 1997) desvela un procedimiento para la producción semi-continua de artículos microcelulares de espuma. En una realización preferida, se proporciona un rodillo de una lámina polimérica con medios de canalización de gases intercalados entre las capas de polímero. El rodillo se expone a un gas no reactivo a presión elevada durante un periodo de tiempo suficiente para conseguir una concentración de gas deseada dentro del polímero. La lámina polimérica saturada a continuación se separa de los medios de canalización de gases y se inicia la nucleación y el crecimiento de burbujas mediante calentamiento de la lámina polimérica. Después de la espumación, la nucleación y el crecimiento de burbujas se inactivan enfriando la lámina polimérica espumada.

- 10 Aunque se ha conseguido un gran progreso con respecto al desarrollo de objetos y artículos manufacturados de materiales termoplásticos espumados microcelulares, aún existe la necesidad en la técnica de tipos nuevos y diferentes de materiales plásticos espumados. La presente invención satisface estas necesidades y proporciona ventajas adicionales relacionadas.

### **Sumario de la invención**

- Resumiendo, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de objetos y artículos manufacturados de materiales termoplásticos espumados que tienen una estructura celular interna laminada. En una realización, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido, la lámina de material termoplástico que tiene un primer nivel de cristalinidad global, el procedimiento que comprende:

- 25 la absorción de una cantidad eficaz de un gas plastificante en una lámina de material termoplástico para dar una lámina de material termoplástico plastificado de forma reversible, la lámina de material termoplástico plastificado que se impregna con el gas plastificante y que tiene un segundo nivel de cristalinidad global que es superior al primer nivel de cristalinidad global, y un gradiente de cristalinidad a lo largo del espesor de la lámina en el que el nivel de cristalinidad es más bajo en el medio de la lámina y más alto en o próximo a las superficies, la desorción de al menos parte del gas plastificante de la lámina de material termoplástico plastificado;
- 30 el calentamiento de la lámina de material termoplástico plastificado para dar una lámina espumada de material termoplástico que tiene un tercer nivel de cristalinidad global que es superior o igual al segundo nivel de cristalinidad global y una pluralidad de capas internas discretas (2, 2', 3) intercaladas entre la primera y segunda capas externas discretas (1, 1'); y
- 35 el formado o termoformado de la lámina espumada de material termoplástico para dar el objeto polimérico espumado multicapa, el objeto polimérico espumado multicapa que tiene un cuarto nivel de cristalinidad global que es superior o igual al tercer nivel de cristalinidad global.

- El material termoplástico puede ser un polímero semi-cristalino tal como, por ejemplo, PET (polietilentereftalato), PEEK (polieteretercetona), PEN (polietilen naftalato), PBT (polibutilen tereftalato), PMMA (polimetilmetacrilato), PLA (poliláctido), polihidroxi ácido (PHA), uretano termoplástico (TPU), o sus mezclas. En esta realización, las dos capas externas pueden ser capas de revestimiento no espumadas que tienen superficies externas lisas, y las capas espumadas internas discretas pueden ser microcelulares.

La presente invención además proporciona un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas.

- Estos y otros aspectos de la presente invención serán más evidentes en referencia a la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos. No obstante, se debe entender que se pueden introducir diversos cambios, alteraciones, y sustituciones a las realizaciones específicas desveladas en el presente documento sin apartarse de su espíritu y ámbito esencial. Además, está previsto expresamente que todas las diversas referencias mencionadas en el presente documento se incorporen en su totalidad para cualquier fin en la presente invención por referencia.

### **Breve descripción de los dibujos**

- En los dibujos se usan números de referencia análogos para designar características análogas a lo largo de las diferentes vistas de los dibujos. Además, cabe señalar que debido a que las vistas en sección transversal parcial se obtuvieron mediante "incisión" de un cupón de muestra, y a continuación la rotura del cupón de muestra a lo largo de la línea de incisión endentada, hay presente un artefacto indicado por el símbolo A. El artefacto A no es una capa distinta; más bien, es el resultado de tener una porción no plana de la vista en sección transversal correspondiente a la profundidad de la línea de incisión.

- La Figura 1 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cupón circular termoformado de RPET (3,8 cm × 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un

cupón cuadrado de RPET (23 cm × 23 cm × 0,107 cm) (tomada desde la parte basal de una copa termoformado) que tiene una densidad relativa promedio del 14 % aproximadamente y que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama de bloques de un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4 es un diagrama de bloques de un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa conformado a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 5 es una fotografía de una copa polimérica termoformada conformada fabricada a partir de una sección cuadrada de polímero que se había marcado, antes de su procesamiento, con cuadrículas, y en el que las líneas sobre la copa polimérica termoformada final muestran las áreas en las que se produjo la extensión durante el procedimiento.

La Figura 6 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cupón circular termoformado de RPET (3,8 cm × 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 7 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cupón rectangular termoformado de RPET (10 cm × 15 cm × 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 8 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cupón rectangular termoformado de RPET (10 cm × 15 cm × 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 9 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cuadrado de RPET (23 cm × 23 cm × 0,107 cm) (tomada desde la sección de la pared media de una copa termoformada) que tiene una densidad relativa promedio del 14 % aproximadamente y que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 10 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de un cuadrado de RPET (23 cm × 23 cm × 0,107 cm) (tomada desde la sección de la parte superior de una copa termoformada) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

### **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a objetos y artículos manufacturados poliméricos espumados multicapa, en particular a procedimientos para su fabricación. En las diversas realizaciones desveladas en el presente documento, se describen los objetos y artículos manufacturados poliméricos espumados multicapa en el contexto de la transformación de una lámina monolítica sólida de un material termoplástico de PET (polietilentereftalato); no obstante, se debe entender que se contemplan y están dentro del ámbito de la invención otros polímeros semi-cristalinos tales como, por ejemplo, PEEK (polieteretercetona), PEN (polietilen naftalato), PBT (polibutilen tereftalato), PMMA (polimetilmetacrilato), y PLA (poliláctido), polihidroxi ácido (PHA), uretano termoplástico (TPU) así como sus diversas mezclas poliméricas. Además, y como apreciarán los expertos en la materia, se entiende que PET incluye tanto RPET (polietilentereftalato reciclado) como CPET (polietilentereftalato de cristalización).

Así, y en vista de lo anterior y en referencia a la Figura 1, se desvela un artículo manufacturado polimérico espumado multicapa 10 fabricado a partir de una lámina monolítica sólida de un polímero semi-cristalino; en concreto, PET. Como se muestra, el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa 10 comprende una lámina de material termoplástico multicapa S que tiene una primera y segunda capas externas discretas 1, 1' que intercalan una pluralidad de capas espumadas internas discretas I. En esta disposición, la primera y segunda capas externas discretas 1, 1' son esencialmente idénticas entre sí. La primera y segunda capas externas discretas 1, 1' y la pluralidad de capas espumadas internas discretas I también son integrales entre sí, que quiere decir que no están laminadas juntas. Como se muestra adicionalmente, las capas externas 1, 1' son cada una capas de revestimiento no espumadas que tienen superficies externas lisas, y cada una de la pluralidad de capas espumadas internas discretas I son microcelulares.

La pluralidad de capas espumadas internas discretas I en esta disposición incluye dos segundas capas espumadas internas 2, 2' esencialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a la primera y segunda capas externas discretas 1, 1', respectivamente. Las segundas capas espumadas internas 2, 2' cada una incluye una pluralidad de celdas cerradas, como se muestra, en las que la primera pluralidad de celdas cerradas tiene un diámetro de celda promedio que oscila entre 5 aproximadamente y 10 μm aproximadamente. La pluralidad de capas espumadas internas discretas I además incluye una tercera capa espumada interna 3 colocada inmediatamente adyacente e interpuesta entre las segundas capas espumadas internas 2, 2'. La tercera capa espumada interna 3 incluye una segunda pluralidad de celdas cerradas como se muestra, en la que la segunda pluralidad de celdas cerradas tiene un diámetro de celda promedio que oscila entre 30 aproximadamente y 50 μm aproximadamente. Por último, las capas externas 1, 1' y la pluralidad de capas espumadas internas discretas I en general están dispuestas simétricamente en torno a un eje central C. (Nota: Debido a que la vista en sección transversal parcial de la Figura 1 se obtuvo mediante "incisión" de un cupón circular a lo largo de su diámetro y la posterior ruptura a lo largo de la línea de incisión endentada, hay presente un artefacto A. El artefacto A no es una capa separada; más bien, es el

resultado de tener una parte no plana de la vista en sección transversal correspondiente a la profundidad de la línea de incisión).

Con referencia a la Figura 2, se desvela un artículo manufacturado polimérico espumado multicapa 20 fabricado a partir de una lámina monolítica sólida de un polímero semi-cristalino; en concreto, PET. Como se muestra, el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa 20 comprende una lámina de material termoplástico multicapa S que tiene una primera y segunda capas externas discretas **1, 1'** que intercalan una pluralidad de capas espumadas internas discretas **I**. En esta disposición, la primera y segunda capas externas discretas **1, 1'** son esencialmente idénticas entre sí. La primera y segunda capas externas discretas **1, 1'** y la pluralidad de capas espumadas internas discretas **I** también son integrales entre sí, que quiere decir que no están laminadas juntas. Como se muestra adicionalmente, las capas externas **1, 1'** son cada una capas de revestimiento no espumadas que tienen superficies externas lisas, y cada una de la pluralidad de capas espumadas internas discretas **I** son microcelulares.

La pluralidad de capas espumadas internas discretas **I** en esta disposición incluye dos segundas capas espumadas internas **2, 2'** esencialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a la primera y segunda capas externas discretas **1, 1'**, respectivamente, así como dos terceras capas espumadas internas **3, 3'** esencialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las segundas capas espumadas internas **2, 2'**, respectivamente. Las segundas capas espumadas internas **2, 2'** cada una incluye una pluralidad de celdas cerradas, como se muestra, en las que la primera pluralidad de celdas cerradas tiene un diámetro de celda promedio que oscila entre 5 aproximadamente y 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. De forma similar, cada una de las terceras capas espumadas internas **3, 3'** incluye una segunda pluralidad de celdas cerradas como se muestra, en las que la segunda pluralidad de celdas cerradas tiene un diámetro de celda promedio que oscila entre 30 aproximadamente y 50  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La pluralidad de capas espumadas internas discretas **I** además incluye una cuarta capa espumada interna **4** colocada inmediatamente adyacente e interpuesta entre las terceras capas espumadas internas **3, 3'**. La cuarta capa espumada interna **4** incluye una tercera pluralidad de celdas cerradas como se muestra, en la que la tercera pluralidad de celdas cerradas tiene un diámetro de celda promedio que oscila entre 20 aproximadamente y 40  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Por último, las capas externas **1, 1'** y la pluralidad de capas espumadas internas discretas **I** en general están dispuestas simétricamente en torno a un eje central **C**. (Nota: Debido a que la vista en sección transversal parcial de la Figura 2 se obtuvo mediante "incisión" de un cupón cuadrado a lo largo de su sección media y la posterior ruptura a lo largo de la línea de incisión endentada, hay presente un artefacto **A**. El artefacto **A** no es una capa separada; más bien, es el resultado de tener una parte no plana de la vista en sección transversal correspondiente a la profundidad de la línea de incisión).

En otra realización, la invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa como se ha descrito anteriormente a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido. Debido a que la lámina de material termoplástico preferentemente es un polímero semi-cristalino, tiene un primer nivel de cristalinidad global que en general oscila entre el 1 aproximadamente y el 9 % aproximadamente. El procedimiento de esta realización supone incrementar el nivel de cristalinidad global de la lámina de material termoplástico en serie o de forma escalonada, permitiendo así la transformación de la lámina sólida en el objeto polimérico espumado multicapa. Más específicamente, y con referencia a la Figura 3, el procedimiento de esta realización comprende una etapa de absorción inicial **30** en la que se absorbe una cantidad eficaz de un gas plastificante (tal como, por ejemplo,  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ ) en la lámina de material termoplástico. La etapa de absorción **30** en general se consigue poniendo la lámina de material termoplástico en un recipiente a presión, y a continuación presurizando el recipiente hasta una primera presión y una temperatura seleccionadas, y durante un periodo de tiempo suficiente para (1) dar una lámina de material termoplástico plastificado de manera reversible, y (2) inducir un cambio en la cristalinidad a lo largo de al menos las partes externas de la lámina de material termoplástico. La primera presión seleccionada en general oscila entre 0,345 MPa aproximadamente y 9,65 MPa aproximadamente (o más preferentemente entre 5,2 MPa aproximadamente y 7,1 MPa aproximadamente), y la primera temperatura seleccionada en general oscila entre -29 °C aproximadamente y 65,6 °C aproximadamente. Dependiendo de la presión y temperatura seleccionadas, el periodo de tiempo seleccionado en general oscila entre unas pocas horas aproximadamente hasta muy por encima de cien de horas.

Como consecuencia de la etapa de absorción **30**, la lámina de material termoplástico plastificado se impregna con el gas plastificante en una cantidad que en general es superior al 0,5 % en peso, y alcanza un segundo nivel de cristalinidad global que es superior al primer nivel de cristalinidad global. En otras palabras, la etapa de absorción **30** incrementa la cristalinidad global de la lámina de material termoplástico debido a que en esta etapa se alcanza o se supera la concentración mínima de gas necesaria para inducir la cristalización de la lámina de material termoplástico. Este incremento en la cristalinidad en general no es uniforme a lo largo del espesor de la lámina debido a que preferentemente no se consigue (es decir, no se alcanzan las condiciones de equilibrio) la concentración umbral de gas (es decir, la concentración mínima de gas necesaria para inducir un cambio en la cristalinidad) a lo largo de la lámina; más bien, la cristalinidad tiende a ser más alta en o próxima a las superficies (en las que la concentración de gas alcanza y/o supera la concentración umbral de gas) y más baja en el medio (en la que la concentración de gas se encuentra por debajo de la concentración umbral de gas).

Después de la etapa de absorción **30** y como se muestra a continuación, el procedimiento además comprende una etapa de desorción **32**, en la que una parte del gas plastificante impregnado dentro de la lámina termoplástica se deja difundir hacia afuera de la lámina de material termoplástico plastificado y hacia la atmósfera. Por consiguiente,

la etapa de desorción **32** en general se produce exponiendo la lámina de material termoplástico plastificado a una presión reducida tal como, por ejemplo, presión atmosférica o inferior. Para procesar adicionalmente la lámina de material termoplástico plastificado, se ha comprobado que la concentración de gas plastificante dentro de la lámina de material termoplástico preferentemente se debe mantener a un nivel superior al 0,01% en peso aproximadamente. Además, la etapa de desorción **32** en general se produce a una segunda temperatura seleccionada que oscila entre -40 °C aproximadamente y 65,6 °C aproximadamente.

Después de la etapa de desorción **32** y como se muestra a continuación, el procedimiento además comprende una etapa de calentamiento **34**, en la que la lámina de material termoplástico plastificado se calienta para iniciar la espumación (es decir, la formación de burbujas). En esta etapa, el gas plastificante impregnado dentro de la lámina termoplástica se fusiona en una pluralidad de celdas cerradas (es decir, burbujas). La fuente de calor puede ser un baño de aceite de silicona calentado o un calentador de infrarrojos, por ejemplo. La etapa de calentamiento **34** produce una lámina espumada de material termoplástico que tiene un tercer nivel de cristalinidad global que es superior o igual al segundo nivel de cristalinidad global (alcanzado como consecuencia de la etapa de absorción **30**). La etapa de calentamiento **34** también produce una lámina espumada de material termoplástico caracterizada por una nueva estructura multicapa (véase, por ejemplo, Figura 1) en la que la primera y segunda capas externas discretas intercalan una pluralidad de capas espumadas internas discretas. La lámina espumada de material termoplástico puede estar completamente espumada, o puede estar sólo parcialmente espumada, después de la etapa de calentamiento **34**.

Por último, y después o simultáneamente a la etapa de calentamiento **34**, el procedimiento además puede comprender una etapa de formado o termoformado **36** en la que la lámina termoplástica espumada se forma o termoforma en frío en una termoformadora para dar un objeto polimérico espumado multicapa. La etapa de formado/termoformado **36** supone la deformación mecánica de la lámina de material termoplástico parcial o completamente espumada en una forma deseada tal como, por ejemplo, la forma de una copa o una bandeja. Como consecuencia de la etapa de formado/termoformado **36**, la lámina espumada de material termoplástico alcanza un cuarto nivel de cristalinidad global que es superior o igual al tercer nivel de cristalinidad global (obtenido como consecuencia de la etapa de calentamiento **34**).

En otra realización adicional y con referencia a la Figura 4, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado (tal como, por ejemplo, una copa o bandeja) a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido, en el que la lámina de material termoplástico tiene un primer nivel de cristalinidad global. En esta realización, el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas: (1) la absorción **40** de un gas plastificante en la lámina de material termoplástico, la etapa de absorción **40** que se produce a una primera presión y temperatura seleccionadas, y durante un periodo de tiempo suficiente para producir una lámina de material termoplástico plastificado de manera reversible, la lámina de material termoplástico plastificado que se impregna con el gas plastificante y que tiene un segundo nivel de cristalinidad global que es superior al primer nivel de cristalinidad global; (2) la desorción **42** de al menos parte del gas plastificante procedente de la lámina del material termoplástico plastificado; (3) el calentamiento y extensión mecánica **44** de la lámina de material termoplástico plastificado para así iniciar la espumación, la etapa de calentamiento y extensión mecánica **44** que se produce al transferir una cantidad seleccionada de energía térmica desde una fuente térmica suficiente para producir una lámina de material termoplástico espumado, la lámina de material termoplástico espumado que tiene un tercer nivel de cristalinidad global que es superior al primer y segundo niveles de cristalinidad global; y (4) el termoformado **46** de la lámina de material termoplástico espumado en una termoformadora para producir el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado (véase, por ejemplo, Figura 2), el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa que tiene un cuarto nivel de cristalinidad global que es superior o igual al primer, segundo, y tercer niveles de cristalinidad global. El procedimiento además puede comprender la etapa de fijación térmica **48** del artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado, mientras se encuentra en la termoformadora, para incrementar así adicionalmente la cristalinidad global del artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado hasta un quinto nivel de cristalinidad global, en el que el quinto nivel de cristalinidad global es superior al primer, segundo, tercer, y cuarto niveles de cristalinidad global. En una realización alternativa, la etapa de termoformado se puede sustituir por una etapa de formado (tal como, por ejemplo, formado con rodillo o flexión mecánica sin suministrar calor como apreciarán los expertos en la materia).

Sin adscribirse necesariamente a ninguna teoría científica, se cree que la formación de la capa discreta asociada a cada una de las realizaciones descritas anteriormente es el resultado de una combinación de (1) un gradiente de cristalinidad, (2) un gradiente de concentración del gas plastificante, y (3) un gradiente de temperatura, todos ellos que se forman a lo largo del espesor de la lámina de material termoplástico durante su procesamiento. Así, la formación de la capa discreta se puede explicar de la siguiente forma. En primer lugar, se proporciona una lámina de material termoplástico que tiene un perfil de concentración de gas plastificante inicial uniforme y próxima a cero, y un perfil de cristalinidad global inicial y uniforme (por ejemplo, cristalinidad del 9%). En segundo lugar, la lámina de material termoplástico se expone a presión al gas plastificante durante un periodo de tiempo  $t_a$  (es decir, etapa de absorción) para así formar un segundo perfil de concentración de gas plastificante que es esencialmente superior al perfil de concentración de gas plastificante inicial uniforme y próximo a cero (con la concentración mínima de gas que se produce en el eje central). Como consecuencia, y debido a que el segundo perfil de concentración de gas plastificante alcanza un nivel de concentración que se encuentra por encima del perfil de concentración umbral del

gas en las partes externas de la lámina de material termoplástico, el nivel de cristalinidad inicial se incrementa abruptamente hasta un segundo nivel de cristalinidad en las partes externas de la lámina de material termoplástico. En tercer lugar, la lámina de material termoplástico se devuelve a las condiciones ambientales durante un periodo de tiempo  $t_d$  permitiendo así que parte del gas plastificante se desorba (es decir, etapa de desorción) de las partes exteriores de la lámina de material termoplástico y forme un tercer perfil de concentración de gas plastificante. Cuarto, la lámina de material termoplástico se calienta durante un periodo de tiempo  $t_h$ , para iniciar así la espumación y formar un perfil de temperatura no uniforme a través de la lámina de material termoplástico (con una temperatura mínima en el eje central). Por último, la lámina de material termoplástico se forma/termoforma incrementando así adicionalmente el nivel de cristalinidad global. Se cree que la formación de la capa discreta de la lámina de material termoplástico es el resultado de la interacción entre estos perfiles de cristalinidad, concentración de gas, y temperatura.

La estructura plástica espumada multicapa tiene propiedades físicas graduadas (es decir, un gradiente de propiedades físicas) (tales como por ejemplo, resistencia y rigidez) a lo largo de su sección transversal. En este sentido, se ha descubierto que se puede crear una estructura plástica espumada multicapa que optimice la rigidez de la estructura, la resistencia al pandeo, y la resiliencia para una cantidad de plástico determinada. Las múltiples capas de dicha estructura multicapa pueden incluir: (1) revestimientos de material sólido en cada superficie; (2) capas de celdas cerradas de alta densidad inmediatamente adyacentes a cada capa de revestimiento; y (3) capas de espuma de menor densidad o densidad constante (bien en celdas cerradas o abiertas, o bien con un tamaño de celda promedio variable o constante) que progresan hacia el centro de la estructura multicapa. No es necesario que la densidad en el núcleo interno en general sea superior a lo requerido para manipular la máxima tensión de cizallamiento inducida en el eje neutro (de la sección transversal bajo una carga de flexión). Al crear capas celulares que tienen la espuma de mayor densidad adyacente a las capas de revestimiento superficiales, se puede incrementar el momento de inercia de la sección transversal sobre la espuma (con un núcleo de espuma uniforme de la misma densidad promedio). Este aumento del momento produce una mayor resistencia a la flexión, una mayor rigidez de flexión, y una mayor resistencia al pandeo para una densidad promedio determinada. Además, la rigidez efectiva del material (módulo de flexión) se incrementa con el aumento de la densidad.

La rigidez de flexión, definida como el producto del módulo de flexión (E) y el momento de inercia (I) permite la comparación de diferentes materiales y geometrías con respecto a su resistencia a la flexión. Por superposición, la

$$\sum_1^n (E_n \cdot I_n).$$

rigidez de flexión de espumas estratificadas es  $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$ . Puesto que el  $I_n$  se incrementa cuanto más lejos esté

$$\sum_1^n (E_n \cdot I_n).$$

localizada la capa del centroide de la sección transversal, el valor más elevado para  $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$  se produce cuando  $E_n$  es el más alto para la misma capa para la cual el  $I_n$  es el más elevado (por ejemplo, la capa más externa). El segundo  $E_n$  más alto estará emparejado con la siguiente capa interna, etc. Este patrón de capas de espuma en general permite la mayor eficiencia de material bajo cargas de flexión.

También se puede expresar una relación similar entre las cargas de pandeo (el fallo de pandeo también depende tanto de E como de la geometría de la estructura). La carga de pandeo, definida como  $P_{cr} = \pi^2 E I / L^2$  se incrementa con E e I. Esta carga mínima de pandeo se puede determinar por la capacidad de la estructura para resistir la flexión provocada por cualquier ligera desalineación del eje central de la estructura con una carga aplicada. Por

$$\sum_1^n (E_n \cdot I_n).$$

superposición, se puede utilizar el mismo argumento en el que  $P_{cr}$  varía como  $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$ . Así, para la máxima eficiencia del material con cargas de pandeo, la densidad de la espuma de cada capa debe seguir el mismo patrón que se ha descrito previamente para cargas de flexión.

Otro punto con respecto al incremento de la rigidez sobre cargas convencionales es que las celdas cerradas generalmente no pierden su módulo de flexión tan rápidamente como las espumas de celdas abiertas a medida que se reduce la densidad de la espuma. Se cree que esto se debe al gas atrapado en el interior de las celdas. Así, la rigidez en general no se reduce tan rápido con la reducción de la densidad como en las espumas de celdas abiertas convencionales. Además, en espumas con revestimientos delgados que se someten a cargas de flexión o de pandeo, para su máxima eficacia, la espuma debajo del revestimiento preferentemente debe tener una resistencia suficiente para mantener el revestimiento alineado, y no debe permitir que el revestimiento se separe del núcleo o se pandee hacia dentro para así comprimir el núcleo de la espuma. La densidad de capa mínima para satisfacer dichos requerimientos de resistencia también puede variar con el espesor del revestimiento.

Se puede encontrar otra ventaja para espumas intercaladas de forma convencional en las que la(s) capa(s) más externa(s) puede(n) ser de cualquier material (por ejemplo, metal en lámina o polímero sólido de módulo más elevado) y que se unen, fusionan, o fijan mecánicamente a una lámina de espuma polimérica ordinaria de una única densidad. En este caso, la fuerza de unión entre la espuma y la capa más externa con frecuencia puede ser el factor limitante. La eficiencia de uso del material dicta el uso de una espuma de menor densidad, aunque son necesarias

espumas de mayor densidad o incluso espumas con un revestimiento sólido para unas mayores fuerzas de unión. Así, la ventaja de usar espumas de múltiples capas con un núcleo celular entre dos revestimientos es que la densidad y la resistencia pueden ser elevadas en la línea de acoplamiento, mientras se reducen progresivamente hacia la línea central.

- 5 Al usar las espumas monolíticas que tienen un revestimiento integral sólido como núcleo de una construcción intercalada, se pueden obtener las siguientes ventajas: (1) se incrementa enormemente el área superficial plana disponible para el uso de un recubrimiento adhesivo delgado (muchos adhesivos son más fuertes cuando se aplican en capas delgadas); (2) si la capa externa del núcleo de la espuma no es sólido, sino que es una celda pequeña cerrada (inferior a 100  $\mu\text{m}$ ), aún puede dar lugar a un ahorro sustancial en comparación con celdas de tamaño convencional debido a un menor uso de adhesivo (la alternativa, el uso de más adhesivo para rellenar celdas abiertas sobre la superficie o irregularidades superficiales más grandes debido a celdas más grandes, requiere más adhesivo que añade peso y costes); (3) se incrementa enormemente el área superficial para la unión por fusión de un revestimiento sólido polimérico a la espuma cuando la capa externa del núcleo de la espuma es un polímero sólido no espumado (las uniones pueden ser a base de disolvente o fundidas por calor inducido por fricción u otros medios - de hecho, muchos enlaces de fusión no son prácticos con espumas de baja densidad); y (4) para revestimientos sólidos unidos mecánicamente tales como uniones cosidas, que tienen una densidad elevada o incluso un revestimiento integral al que fijarse mientras se tienen capas internas monolíticas de menor densidad tiende a generar mayor fuerza de unión con un menor peso total de material (la fuerza de cizallamiento de cada elemento de fijación en general es varias veces superior en un sólido que para una espuma de densidad media). En el caso de objetos espumados termoformados, se sobreentiende la técnica de termoformado de doble lámina o triple lámina. Normalmente, los revestimientos superior e inferior se encuentran parcialmente fusionados al núcleo de la espuma debido al calor y la presión del termoformado.

Las ventajas de las estructuras de espuma graduadas se pueden concretar para objetos poliméricos espumados en estado sólido fabricados a partir de materiales en bruto en forma de rodillos, láminas, artículos sólidos termoformados (por ejemplo, conos de altavoces), así como formas sólidas moldeadas por compresión. El procedimiento de espumación sobre objetos poliméricos saturados en estado sólido se puede realizar de diversas maneras, incluyendo la espumación en un baño líquido calentado, la espumación en un horno de aire caliente, la espumación en un horno de infrarrojos, la espumación en una configuración de moldeo por compresión o la espumación en moldes de termoformado. Para obtener las ventajas indicadas anteriormente, el espesor del objeto polimérico procesado preferentemente es notablemente inferior al resto de dimensiones. En el caso de un objeto con forma de varilla, el diámetro preferentemente es notablemente inferior a la longitud del objeto polimérico procesado.

Con fines ilustrativos y no como limitación, los siguientes ejemplos desvelan más específicamente etapas de fabricación ilustrativas y resultados experimentales reales relacionados con la fabricación de objetos y artículos manufacturados poliméricos espumados multicapa de acuerdo con la presente invención.

### 35 **Ejemplo 1**

Una sección circular de 3,8 cm de diámetro de polímero se perforó a partir de una lámina de 0,107 cm de espesor de PET reciclado (RPET) adquirido en LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). A continuación el polímero se envolvió en una toalla de papel y se colocó en un recipiente de presión ( $\sim 21$  °C) a 5,0 MPa durante 72 horas para la absorción de dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se transfirió a un congelador ( $\sim 0$  °C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. A continuación el polímero se extrajo y se puso a temperatura ambiente ( $\sim 20$  °C) durante una hora para su desorción adicional. A continuación el polímero se calentó ( $\sim 100$  °C) en un baño de silicona durante 30 segundos para iniciar la espumación. La Figura 1 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial desde el centro de la sección polimérica circular termoformada fabricada usando el procedimiento anterior.

### 45 **Ejemplo 2**

Una sección circular de 3,8 cm de diámetro de polímero se perforó a partir de una lámina de 0,107 cm de espesor de PET reciclado (RPET) adquirido en LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). A continuación el polímero se envolvió en una toalla de papel y se colocó en un recipiente de presión ( $\sim 21$  °C) a 5,0 MPa durante 36 horas para la absorción de dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se transfirió a un congelador ( $\sim 0$  °C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. A continuación el polímero se extrajo y se puso a temperatura ambiente ( $\sim 20$  °C) durante una hora para su desorción adicional. A continuación el polímero se calentó ( $\sim 100$  °C) en un baño de silicona durante 30 segundos para iniciar la espumación. La Figura 6 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial desde el centro de la sección polimérica circular termoformada fabricada usando el procedimiento anterior.

### 55 **Ejemplo 3**

Una sección rectangular de 10 cm  $\times$  15 cm de polímero se cortó a partir de una lámina de 0,107 cm de espesor de PET reciclado (RPET) adquirida en LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). A continuación el polímero se envolvió en una toalla de papel y se colocó en un recipiente de presión ( $\sim 21$  °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para la

absorción de dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se transfirió a un congelador (~0 °C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. A continuación el polímero se extrajo y se puso a temperatura ambiente (~20 °C) durante una hora para su desorción adicional. A continuación el polímero se cargó en el bastidor de fijación de una termoformadora, en el que el polímero se calentó (~110 °C) usando calentamiento por infrarrojos durante 8 segundos y se estiró simultáneamente para iniciar la espumación. La Figura 7 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial desde el centro de la sección polimérica rectangular termoformada fabricada usando el procedimiento anterior.

#### Ejemplo 4

Una sección rectangular de 10 cm × 15 cm de polímero se cortó a partir de una lámina de 0,107 cm de espesor de PET reciclado (RPET) adquirida en LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). A continuación el polímero se envolvió en una toalla de papel y se colocó en un recipiente de presión (~21 °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para la absorción de dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se transfirió a un congelador (~0 °C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. A continuación el polímero se extrajo y se puso a temperatura ambiente (~20 °C) durante una hora para su desorción adicional. A continuación el polímero se cargó en el bastidor de fijación de una termoformadora, en el que el polímero se calentó (~110 °C) usando calentamiento por infrarrojos durante 16 segundos y se estiró simultáneamente para iniciar la espumación. La Figura 8 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial desde el centro de la sección polimérica rectangular termoformada fabricada usando el procedimiento anterior.

#### Ejemplo 5

Una sección cuadrada de 23 cm × 23 cm de polímero se cortó a partir de una lámina de 0,107 cm de espesor de PET reciclado (RPET) adquirida en LaVergne (The LaVergne Group, Canadá) (rodillo Stock P3000 RPET 0,042"). A continuación el polímero se envolvió en una toalla de papel y se colocó en un recipiente de presión (~21 °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para la absorción de dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se transfirió a un congelador (~0 °C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. A continuación el polímero se extrajo y se puso a temperatura ambiente (~20 °C) durante una hora para su desorción adicional. A continuación el polímero se cargó en el bastidor de fijación de una termoformadora, en el que el polímero se calentó (~110 °C) usando calentamiento por infrarrojos durante 12 segundos y se estiró simultáneamente para iniciar la espumación. A continuación el polímero se sometió a termoformado en forma de copa usando un émbolo convexo de aluminio (~32 °C) para ayudar a extraer el polímero hacia el molde hembra (~155 °C). Se usó presión de aire para forzar el polímero en su forma de copa final. La Figura 2 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de la parte basal de la copa termoformada fabricada usando el procedimiento anterior. La Figura 9 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de la parte media de una copa termoformada fabricada usando el procedimiento anterior. La Figura 10 es una micrografía electrónica de barrido que muestra una vista en sección transversal parcial de la parte superior de una copa termoformada fabricada usando el procedimiento anterior.

#### Ejemplo 6

Para validar los conceptos relacionados con el aspecto de propiedades físicas graduadas (es decir, gradiente de propiedades físicas) de la invención, los inventores analizaron espumas de muestra que tienen microestructuras similares a las mostradas en las Figuras 1 y 2. El módulo de flexión de cada muestra se midió usando análisis mecánico dinámico (DMA) para la norma ASTM D790. Los espesores del revestimiento se midieron mediante microscopía electrónica de barrido y tomando el promedio de 8 a 12 mediciones en diversas localizaciones. El módulo de flexión medido era un módulo combinado o "aparente" del núcleo celular combinado con el revestimiento sólido. Puesto que los resultados del DMA proporcionaron el módulo combinado, se calculó una Rigidez relativa combinada de la espuma usando el módulo combinado multiplicado por el momento de inercia combinado de toda la sección (como si el revestimiento y el núcleo fueran homogéneos). La rigidez relativa calculada asume que el núcleo espumado era homogéneo (incluso si no era el caso), y el módulo se calculó mediante la fórmula de Ashby y Gibson para espumas de celdas cerradas con un diámetro interno de 0,6. La rigidez de las capas de revestimiento se calculó como el módulo medido del polímero base multiplicado por el momento de inercia geométrico de la capa de revestimiento. La rigidez hipotética del núcleo se añadió a la rigidez calculada del revestimiento para obtener una rigidez combinada. La rigidez relativa real medida de la espuma fue superior en cada caso a la calculada con los supuestos anteriores. La tabla siguiente resume los resultados del ensayo.

Esesor del sólido de partida en milímetros	Esesor relativo de la espuma	Esesor del revestimiento	Densidad relativa promedio de la espuma	Rigidez relativa de la lámina de espuma real medida	Rigidez relativa calculada mediante Ashby y Gibson
1,067 - A	186 %	10,16 µm	19 %	<b>108,9 %</b>	72,5 %
1,067 - B	179 %	15,24 µm	22 %	<b>105,0 %</b>	84,4 %
1,067 - C	188 %	15,24 µm	19 %	<b>115,9 %</b>	87,9 %
1,067 - C	174 %	10,16 µm	23 %	<b>95,5 %</b>	74,2 %
0,635	208 %	7,62 µm	16 %	<b>106,7 %</b>	88,39 %

5 Las realizaciones descritas se deben considerar en todos los sentidos como ilustrativas y no restrictivas. El ámbito de la invención queda indicado por tanto por las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior, y todos los cambios que entren dentro del significado y el rango de equivalencia de las reivindicaciones deben englobarse dentro de su alcance.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un objeto polimérico espumado multicapa a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido, teniendo la lámina de material termoplástico un primer nivel de cristalinidad global, comprendiendo el procedimiento:
- 5 absorber una cantidad eficaz de un gas plastificante en la lámina de material termoplástico para dar una lámina de material termoplástico plastificado de forma reversible, impregnándose la lámina de material termoplástico plastificado con el gas plastificante y que tiene un segundo nivel de cristalinidad global que es superior al primer nivel de cristalinidad global, y un gradiente de cristalinidad a lo largo del espesor de la lámina en el que el nivel de cristalinidad es más bajo en el medio de la lámina y más alto en o próximo a las superficies,
- 10 desorber al menos parte del gas plastificante de la lámina de material termoplástico plastificado;
- el calentamiento de la lámina de material termoplástico plastificado para dar una lámina espumada de material termoplástico que tiene un tercer nivel de cristalinidad global que es superior o igual al segundo nivel de cristalinidad global y una pluralidad de capas internas discretas (2, 2', 3) intercaladas entre la primera y segunda capas externas discretas (1, 1'); y
- 15 formar o termoformar la lámina espumada de material termoplástico para dar el objeto polimérico espumado multicapa, teniendo el objeto polimérico espumado multicapa un cuarto nivel de cristalinidad global que es superior o igual al tercer nivel de cristalinidad global.
2. Un procedimiento de fabricación de un artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado a partir de una lámina de material termoplástico monolítico sólido, comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de la reivindicación 1, en el que:
- 20 la etapa de absorción de un gas plastificante en la lámina de material termoplástico se produce a una primera presión y temperatura seleccionadas, y durante un periodo de tiempo suficiente para producir dicha lámina de material termoplástico plastificado de forma reversible,
- la etapa de calentamiento incluye la extensión mecánica de la lámina de material termoplástico plastificado para así iniciar la espumación, la etapa de calentamiento y de extensión mecánica se producen mediante la transferencia de una cantidad seleccionada de energía térmica desde una fuente de calor suficiente para producir dicha lámina de material termoplástico espumado; y
- 25 el procedimiento comprende el termoformado de la lámina espumada de material termoplástico en una termoformadora para producir el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado, el artículo manufacturado polimérico espumado multicapa tiene un cuarto nivel de cristalinidad global que es superior al primer, segundo, y tercer niveles de cristalinidad global.
- 30
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que además comprende la etapa de termofijación del artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado, mientras se encuentra en la termoformadora, para así incrementar adicionalmente la cristalinidad global del artículo manufacturado polimérico espumado multicapa conformado hasta un quinto nivel de cristalinidad global, en el que el quinto nivel de cristalinidad global es superior al primer, segundo, tercer, y cuarto niveles de cristalinidad global.
- 35
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el material termoplástico es un polímero semi-cristalino.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero semi-cristalino es seleccionado del grupo que consiste en PET (polietilentereftalato), PEEK (polieteretercetona), PEN (polietilen naftalato), PBT (polibutilen tereftalato), PMMA (polimetilmetacrilato), PLA (poliláctido), polihidroxi ácido (PHA), uretano termoplástico (TPU), y sus mezclas.
- 40
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el gas plastificante es dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 cuando depende de la reivindicación 1, en el que la primera cristalinidad global oscila entre el 1 aproximadamente y el 9 por ciento aproximadamente.
- 45
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cuarta cristalinidad global es de al menos el 17 por ciento.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la primera presión seleccionada oscila entre 0,345 MPa aproximadamente y 9,65 MPa aproximadamente.
- 50
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la primera temperatura seleccionada oscila entre -40 °C aproximadamente y 65,6 °C aproximadamente.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la lámina de material termoplástico plastificado, después de la etapa de absorción, tiene una concentración de gas plastificante que es superior al 0,5 por ciento en peso aproximadamente.

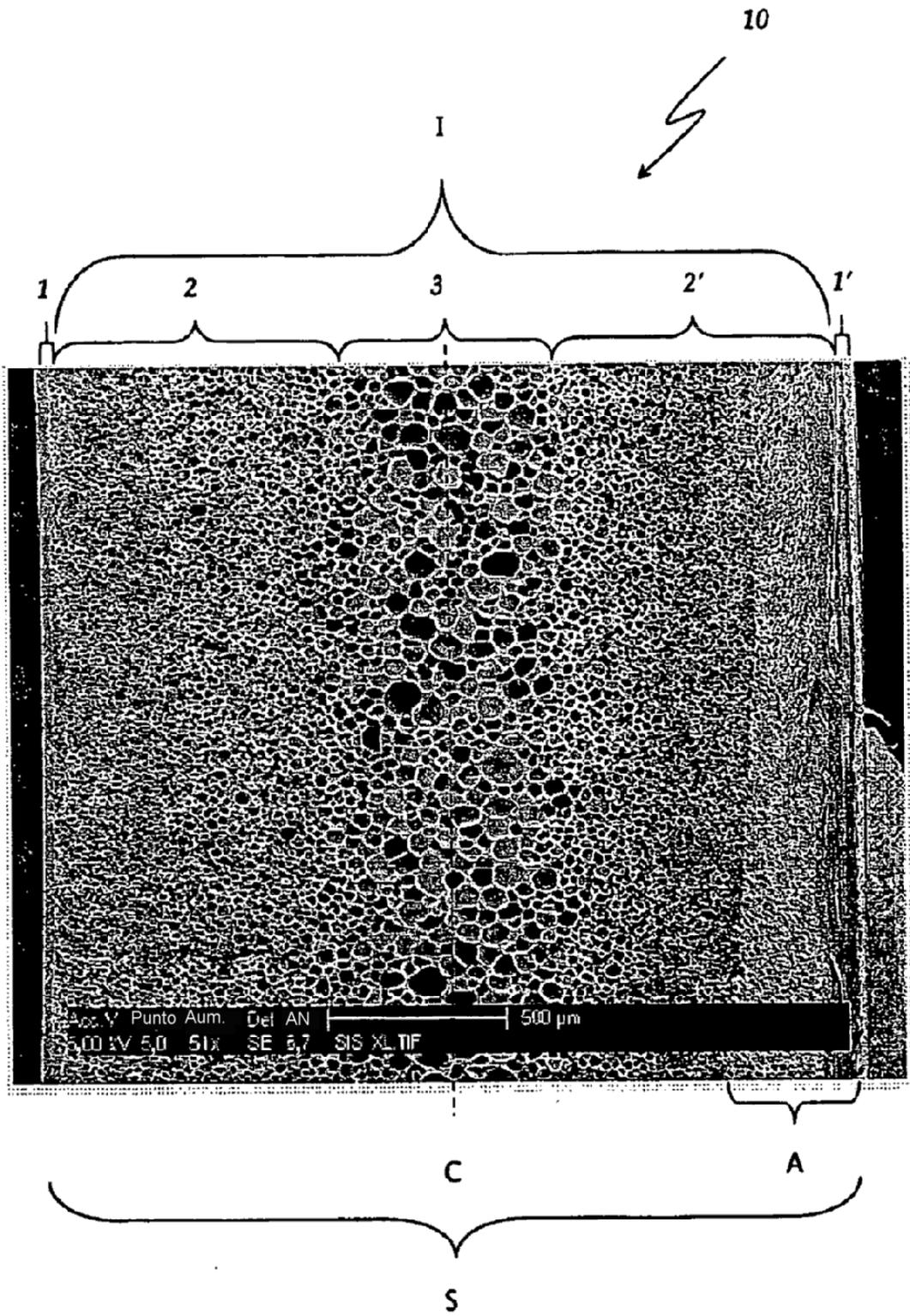
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la lámina de material termoplástico plastificado, después de la etapa de desorción, tiene una concentración de gas plastificante que es superior al 0,01 por ciento en peso aproximadamente.

5 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de desorción se produce a una segunda temperatura seleccionada que oscila entre -40 °C aproximadamente y 65,6 °C aproximadamente.

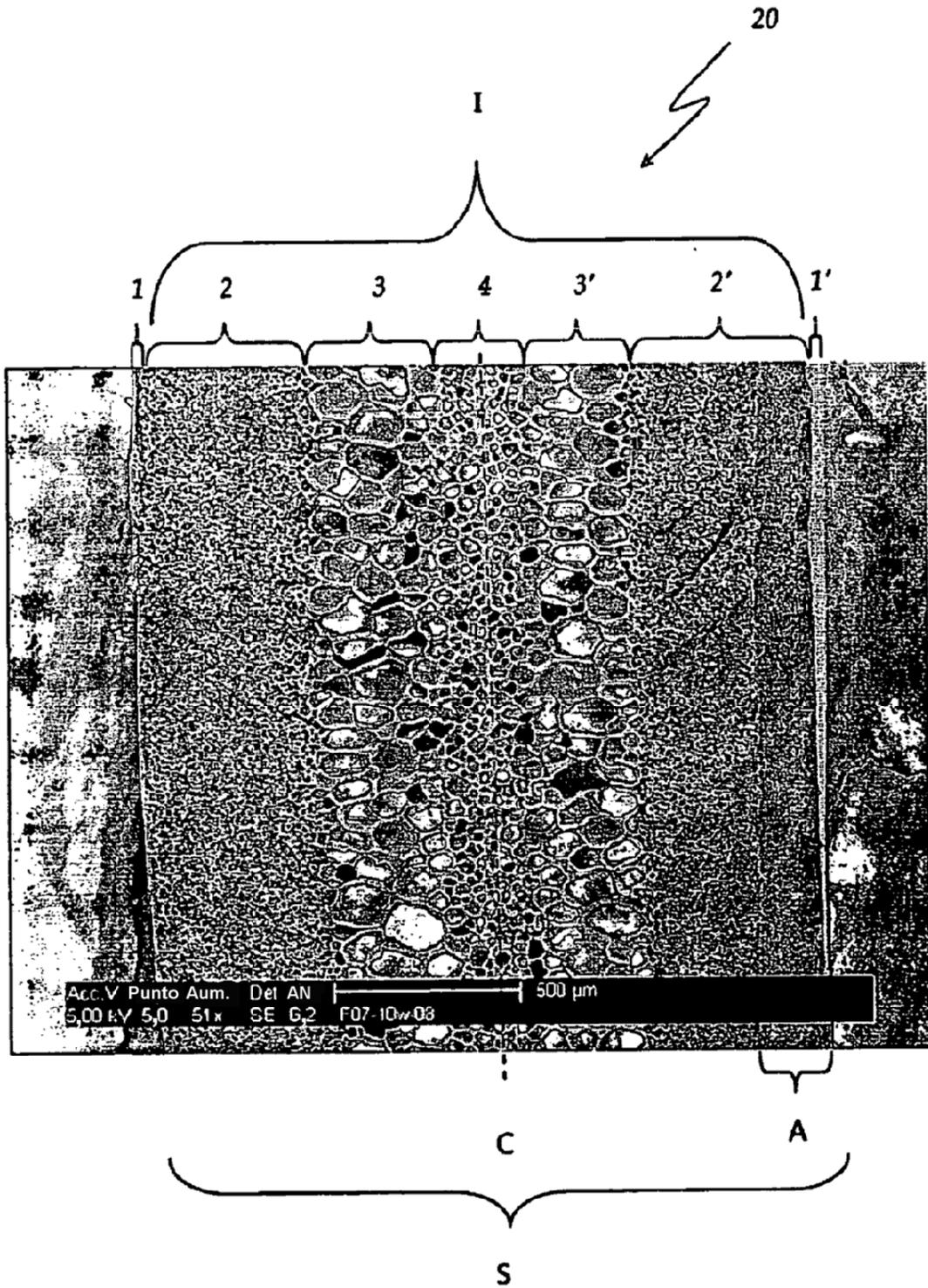
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fuente de calor es un calentador radiante de infrarrojos.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el objeto o artículo manufacturado polimérico espumado multicapa tiene forma de copa o bandeja.

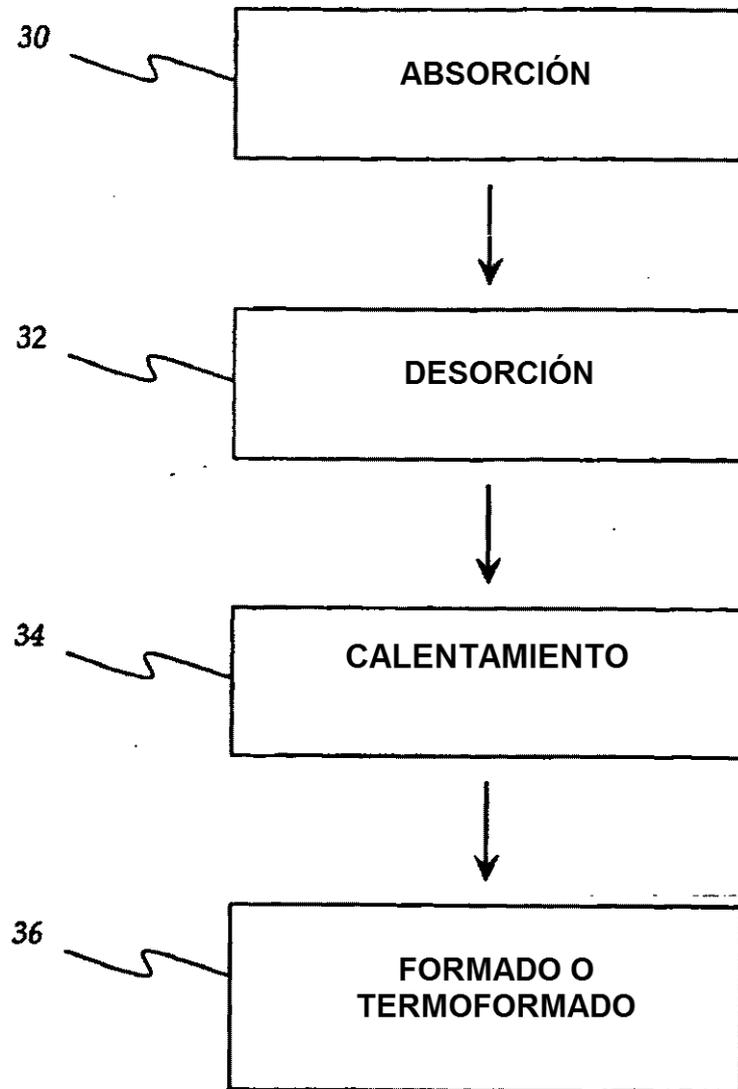
10



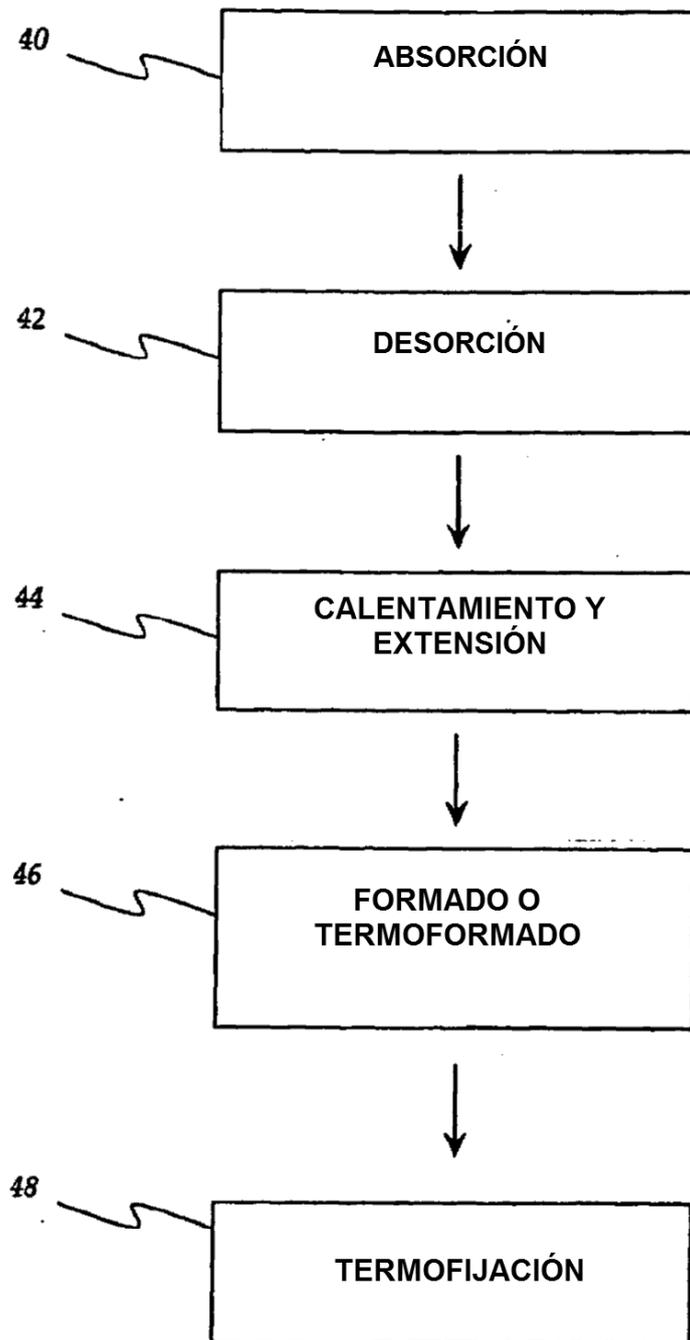
*Figura 1*



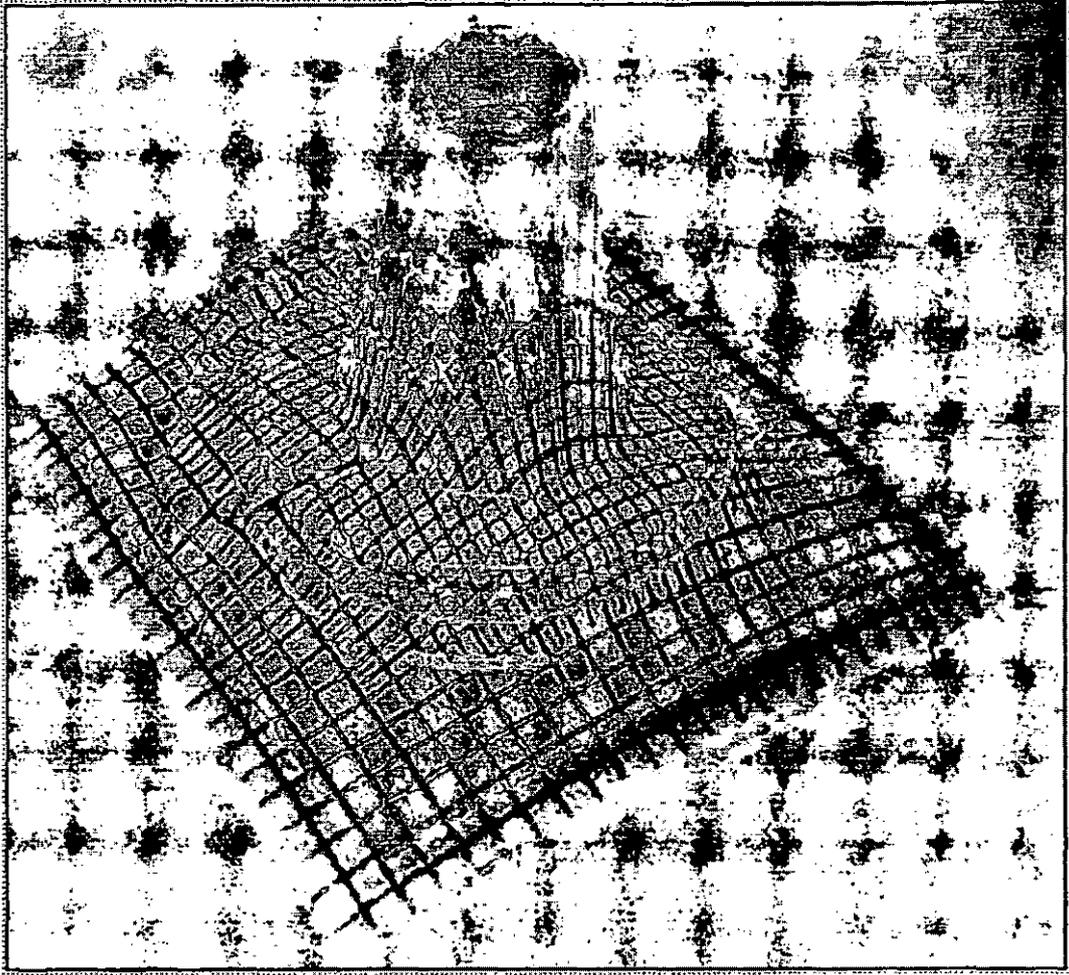
*Figura 2*



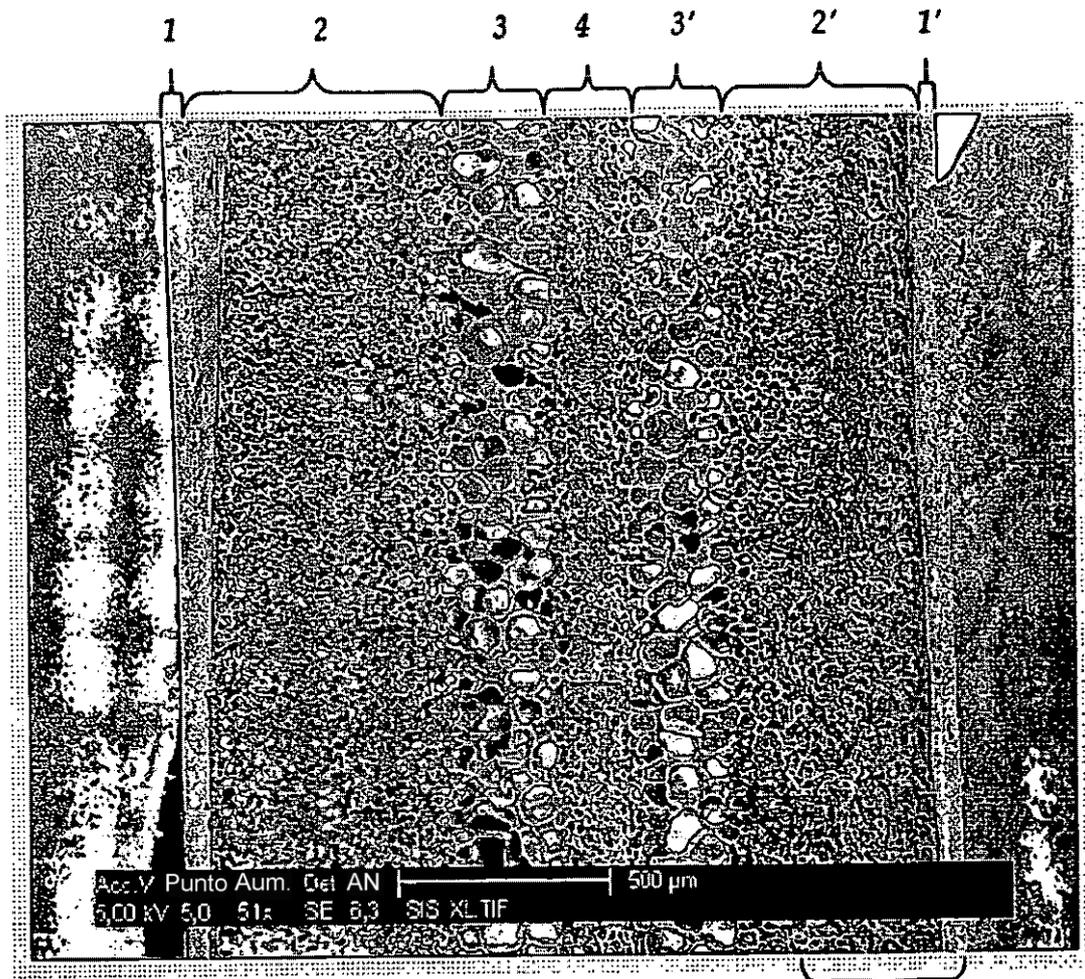
*Figura 3*



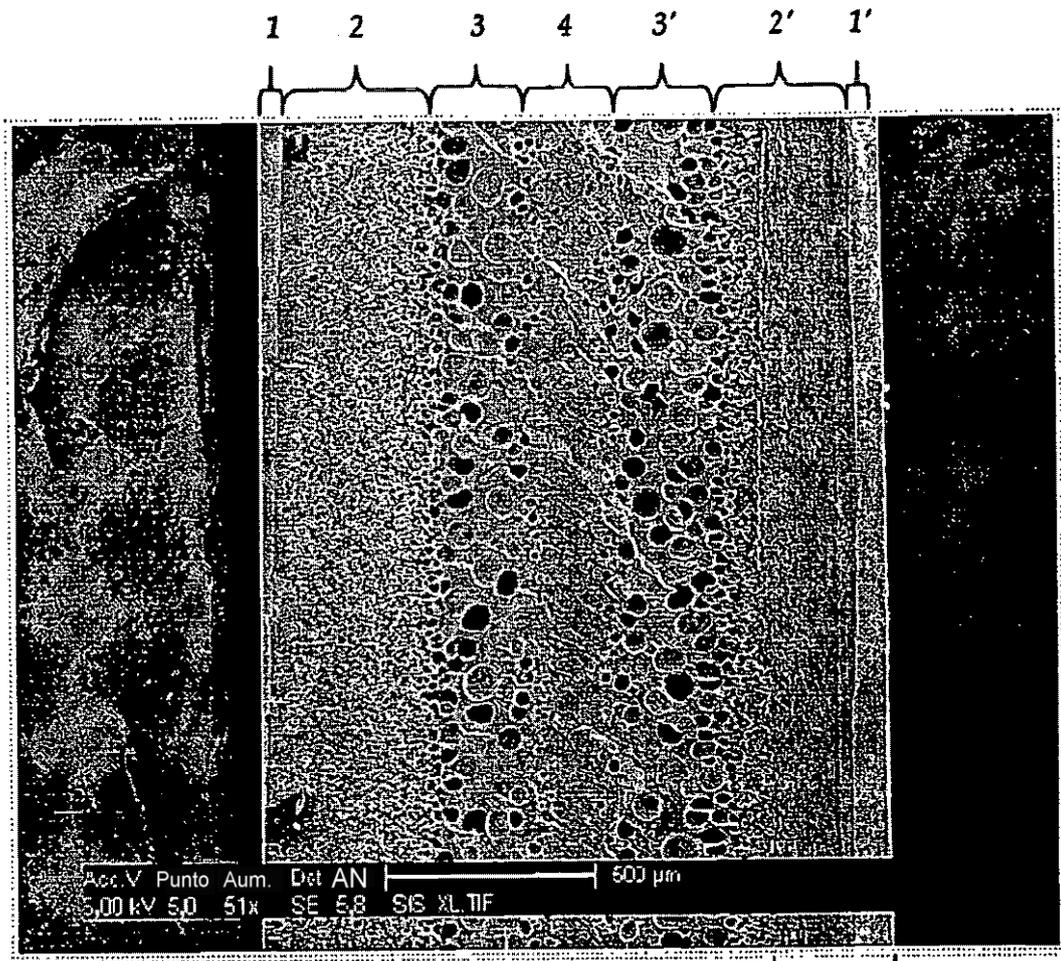
*Figura 4*



*Figura 5*

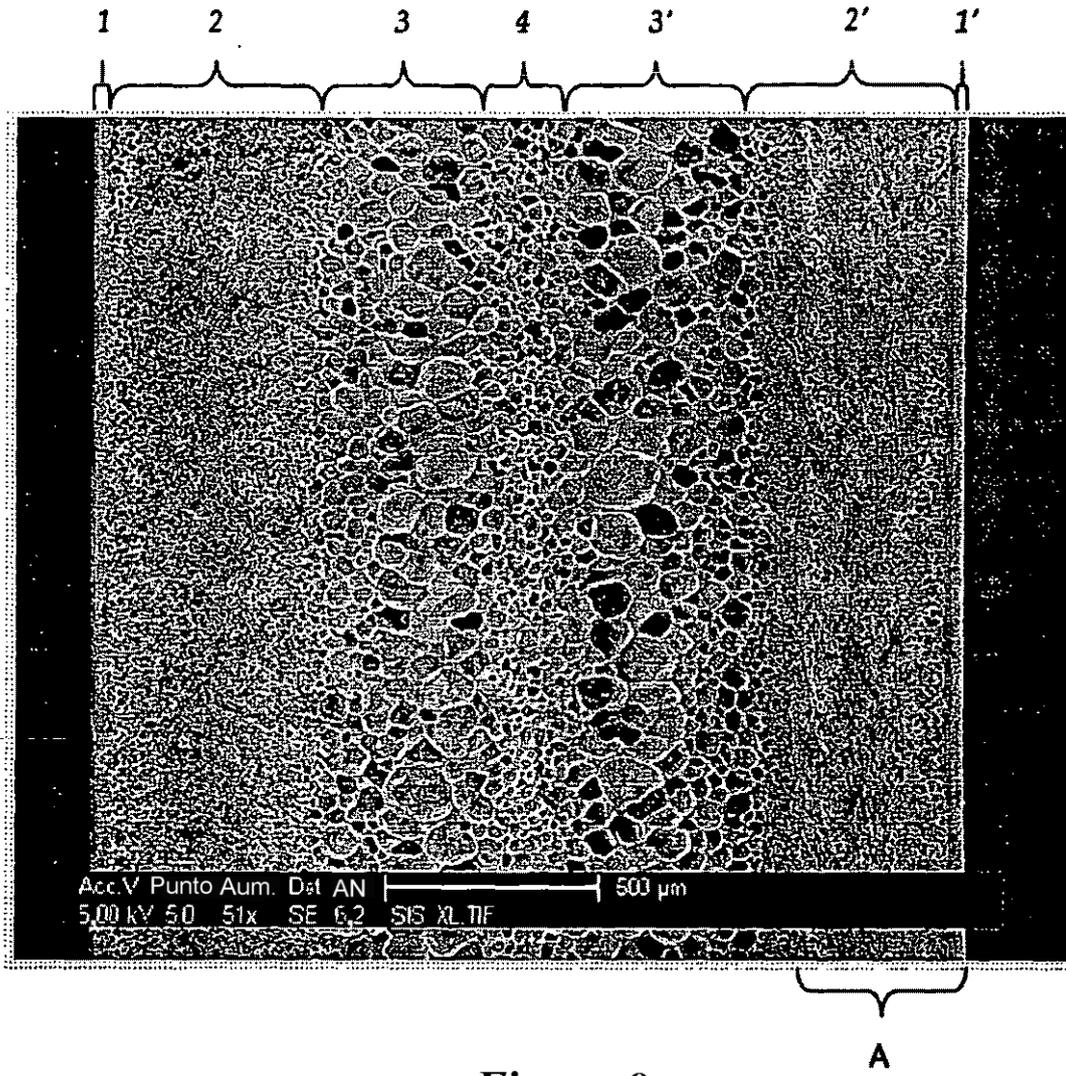


*Figura 6*

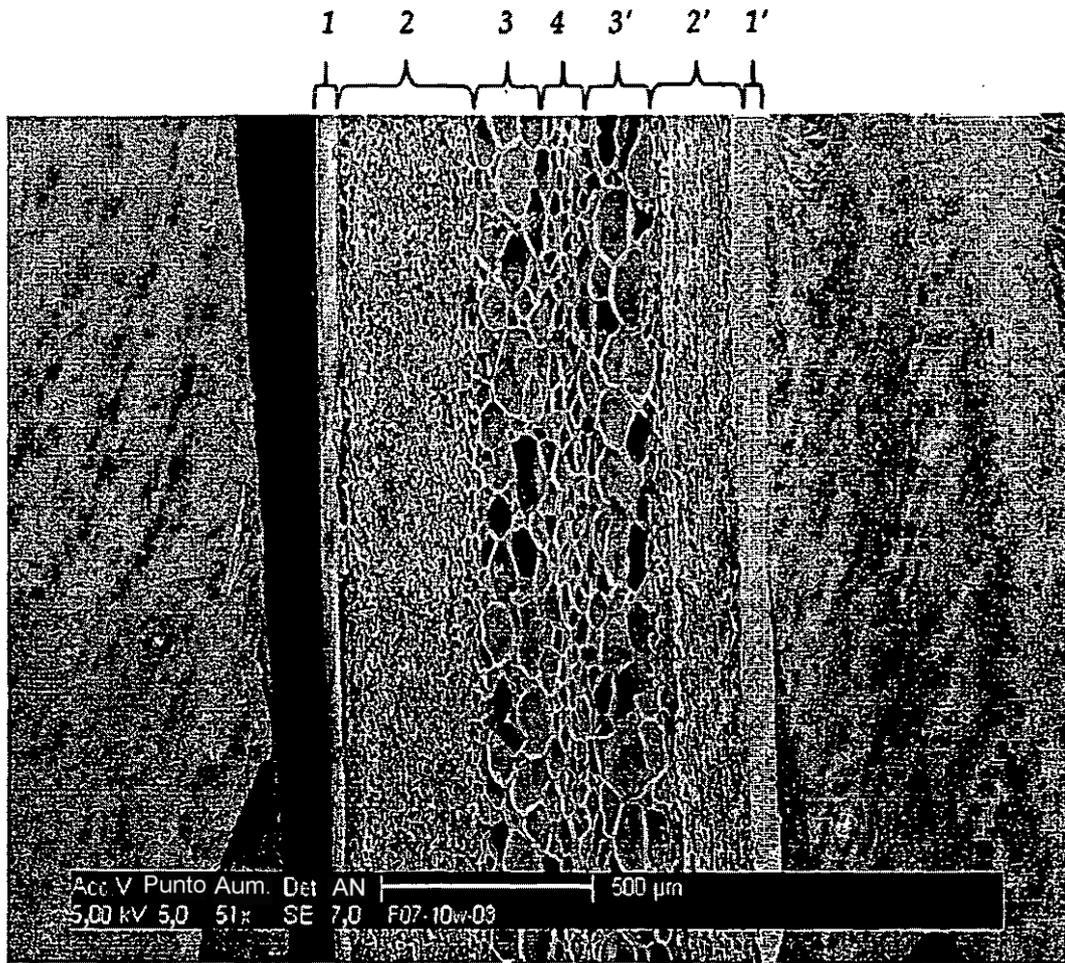


*Figura 7*

A

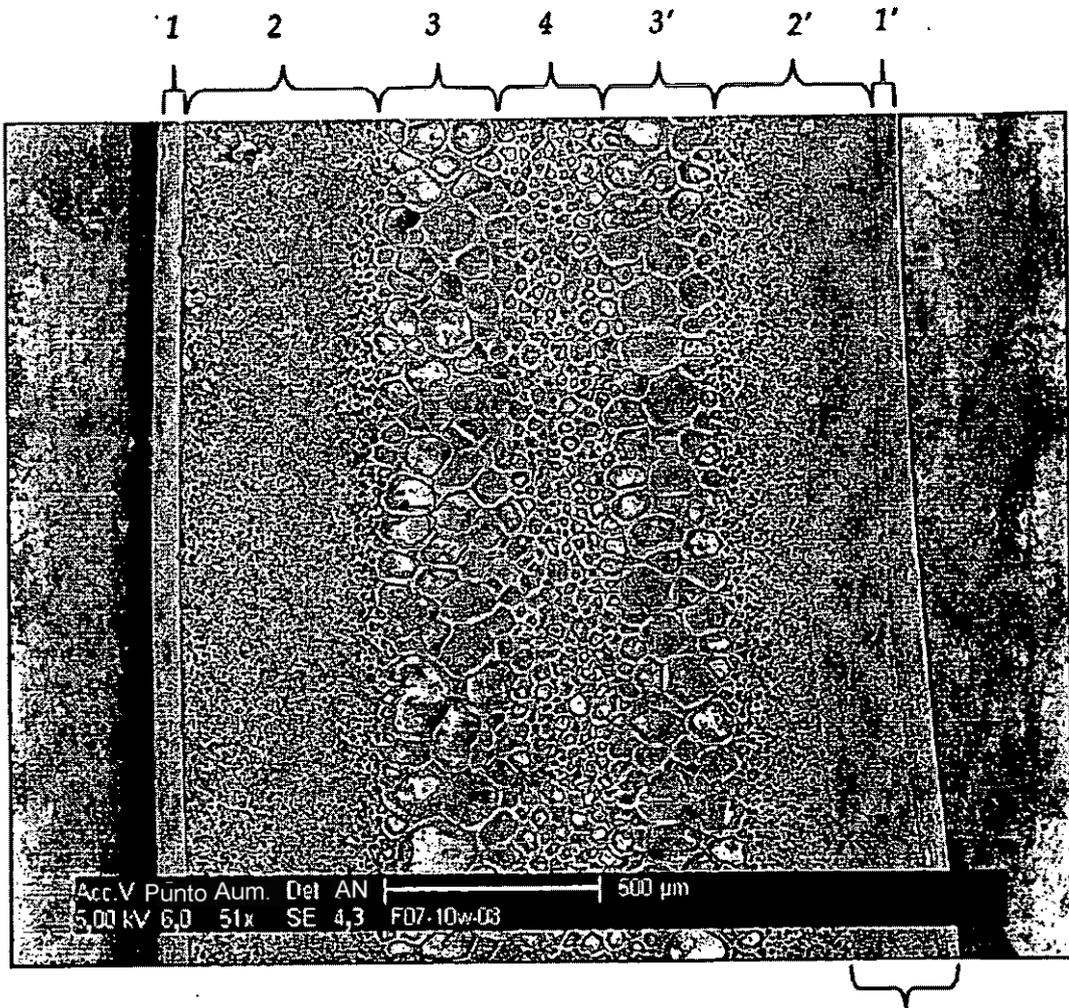


*Figura 8*



*Figura 9*

A



*Figura 10*

A