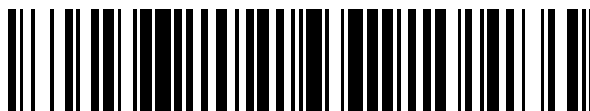


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 958**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013 PCT/US2013/029636**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13138158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013 E 13760932 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2825590**

54 Título: **Artículos de peso ligero, composiciones de material compuesto y procesos para fabricar los mismos**

30 Prioridad:

**16.03.2012 US 201261611764 P
13.07.2012 US 201261671188 P**

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

16.08.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**GUNES, IBRAHIM SEDAT;
YALCIN, BARIS;
AMOS, STEPHEN E.;
YORDEM, ONUR SINAN y
STONE, CHARLES T.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 629 958 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

Artículos de peso ligero, composiciones de material compuesto y procesos para fabricar los mismos

5 **Campo de la tecnología**

La presente descripción se refiere a artículos de peso ligero, en particular artículos termoplásticos conformados, y a procedimientos para fabricar los mismos.

10 **Sumario**

En un primer aspecto, la presente descripción proporciona un material compuesto que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.

15 En un segundo aspecto, la presente descripción proporciona un artículo moldeado que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.

20 En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un método, comprendiendo el método alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular un primer material precombinado que comprende una mezcla de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas. El método además comprende inyectar un fluido supercrítico en la mezcla y combinar la mezcla y el fluido supercrítico a alta presión para formar una combinación. El método además comprende inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

25 En realizaciones particulares del método, la mezcla puede comprender además cargas particuladas seleccionadas del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbono, pigmentos de moldeo en color, fibras de carbono, nanotubos de carbono, microesferas cerámicas, microesferas cerámicas huecas, perlas de vidrio, fibras cerámicas y nanopartículas.

30 Las cargas particuladas seleccionadas pueden estar en su forma pura o las partículas pueden tratarse en superficie química o físicamente.

35 En todavía otras realizaciones particulares, el método puede comprender además alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂ y combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método que comprende alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular un primer material que comprende una mezcla madre de mezcla precombinada de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas. El método además comprende inyectar un fluido supercrítico en la mezcla y combinar la mezcla y el fluido supercrítico a alta presión para formar una combinación e inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

45 En realizaciones particulares del método, la mezcla puede comprender además cargas particuladas seleccionadas del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbono, pigmentos de moldeo en color, fibras de carbono, nanotubos de carbono, microesferas cerámicas, microesferas cerámicas huecas, perlas de vidrio, fibras cerámicas y nanopartículas.

50 En todavía otras realizaciones particulares, el método puede comprender además alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂, combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.

55 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método que comprende alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular una combinación seca que comprende un material termoplástico, microesferas huecas, aceite mineral y un segundo material que comprende CO₂ o N₂ en su estado supercrítico. Este método además comprende combinar la combinación seca y un segundo material dentro de la máquina de moldeo por inyección microcelular para formar una combinación fundida e inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

Breve descripción de los dibujos

60

La Fig. 1 a es una imagen de MEB de un material de polipropileno que se ha espumado usando el proceso MuCell.

La Fig. 1b es una imagen de MEB de un material de polipropileno que contiene microesferas de vidrio huecas IM30K que se ha espumado usando el proceso MuCell.

65

Las figuras pueden no estar dibujadas a escala. A lo largo de las figuras pueden haberse usado iguales números de referencia para indicar partes iguales.

Descripción detallada

5 En el campo de los plásticos sigue existiendo la necesidad de reducir la densidad y, por lo tanto, el peso de los artículos conformados. Una reducción de este tipo, sin embargo, deberá proporcionar un equilibrio adecuado de las propiedades estéticas, dimensionales y mecánicas, y los plásticos de este tipo serán de fabricación relativamente barata y eficiente. Con el reciente aumento de los precios de las materias primas, y las regulaciones de transporte en forma de emisiones de gases de efecto invernadero de los vehículos, se ha intensificado la búsqueda para reducir la cantidad de polímeros, en especial polímeros a base de petróleo, y hacer atractivos los materiales de peso ligero.

10 Se ha demostrado que el uso controlado de gas en su estado supercrítico, durante el moldeo por inyección o extrusión de polímeros, crea una pieza espumada y, por lo tanto, de peso ligero, con menor cantidad de resinas de polímero. El proceso de espumación microcelular plantea desafíos de optimización de proceso inherentes (varias iteraciones de molde) para producir piezas conformes y estéticamente satisfactorias cuando ha de lograrse una reducción significativa de peso (por ejemplo, una reducción de peso por encima del 12 %).

15 Los solicitantes han descubierto, y proporcionan en la presente descripción, que, sorprendentemente, pueden usar procesos de espumación microcelular en combinación con microesferas de vidrio huecas para lograr una reducción de peso con propiedades mecánicas y dimensionales adecuadas. Como puede verse en los Ejemplos, no todas las técnicas de espumación proporcionan resultados deseables cuando se aplican a resinas termoplásticas cargadas con microesferas de vidrio huecas. Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que la combinación específica de procesos de espumación microcelular en combinación con microesferas de vidrio huecas proporciona una reducción de peso mejorada conservando las propiedades mecánicas y dimensionales. Los solicitantes han descubierto además que las resinas termoplásticas microcelulares que comprenden microesferas de vidrio huecas y artículos moldeados fabricados a partir de las mismas pueden proporcionar una reducción de peso mejorada conservando las propiedades mecánicas y dimensionales.

20 En la presente memoria, y a menos que el contexto implique otra cosa, los siguientes términos pueden tener los significados indicados.

El término “microcelular” se refiere a tamaños de poro de 0,1 a 100 micrómetros, de forma típica.

25 El término “microesfera hueca” se refiere a una partícula redondeada hueca que tiene una dimensión máxima de menos de un milímetro.

30 El término “fluido supercrítico” se refiere a cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico, en el que no existen fases de líquido y de gas diferenciadas. Los fluidos supercríticos pueden tener propiedades de los gases de ser capaces de penetrar en sólidos, y la propiedad de los líquidos de ser capaces de disolver materiales. Los fluidos útiles pueden incluir, por ejemplo, CO₂, N₂, agua y argón.

35 El término “polímero” se refiere a una macromolécula que tiene al menos 10 unidades monoméricas secuenciales (o una sustancia compuesta por macromoléculas de este tipo).

40 El término “material termoplástico” se refiere a polímeros procesables en estado fundido.

45 El término “poliolefina termoplástica (TPO)” se refiere a combinaciones de polímero/caucho/carga de tres fases en las que algunas formulaciones de TPO pueden omitir el caucho y/o la carga.

50 El término “volumen máximo de tiro” se refiere a la distancia entre la posición fijada del husillo (parte del cilindro completo) y la posición cero del husillo de un husillo de moldeo por inyección. El volumen máximo de tiro es la medida del polímero disponible para inyección para cada pieza.

55 La presente descripción se refiere, en un aspecto, a métodos y materiales que pueden resolver los problemas anteriores mediante la incorporación de microesferas de vidrio huecas en el proceso de espumación y conformación de gas supercrítico.

60 En otro aspecto, la descripción se refiere a procesos y composiciones para fabricar artículos de peso ligero y estética y dimensionalmente estables. Los procesos pueden incluir proporcionar como materiales separados un primer material que incluye una mezcla de un material termoplástico (p. ej., poliolefina termoplástica) y microesferas de vidrio huecas con o sin otras cargas particuladas (p. ej., talco, fibra de vidrio, CaCO₃ y etc.) y un segundo material que es esencialmente un CO₂ o N₂ en su estado de fluido supercrítico; aplicar una fuerza de cizalladura y alta presión a los materiales primer y segundo, mientras que los materiales están a una temperatura elevada para combinar los materiales para formar una combinación fundida; inyectar un tercer material y presurizar la combinación fundida; descargar la combinación fundida, punto en el cual el fluido supercrítico se expande hasta su forma gaseosa en presencia de microesferas de vidrio huecas.

En algunas realizaciones, los artículos formados usando los métodos y las composiciones que se han mencionado anteriormente muestran tamaños de poro creados por el fluido supercrítico en expansión en el intervalo de 0,1 a 200 micrómetros, preferiblemente entre 0,1 y 100 micrómetros y más preferiblemente entre 0,1 y 30 micrómetros.

La conformación de la combinación fundida que contiene fluido supercrítico puede realizarse usando una cualquiera o una combinación de varias técnicas para fabricar artículos conformados. En general, el proceso se ejecuta en máquinas de moldeo que han sido modificadas para permitir la dosificación, el suministro y el mezclado del fluido supercrítico en el polímero.

Con el fin de conferir una estructura microcelular a las piezas moldeadas, el proceso de espumación microcelular se basa en la nucleación celular homogénea que se produce cuando una solución de polímero de una sola fase y fluido supercrítico atraviesa una entrada de inyección y pasa al interior de una cavidad de molde. La adición de fluido supercrítico al polímero fundido presuriza la solución, y la caída de presión a medida que la solución entra en el molde permite que el fluido supercrítico cree núcleos celulares. Las células crecen entonces hasta que el material llena el molde, las capacidades de expansión del fluido supercrítico se han gastado o el frente de flujo se congela.

Los materiales termoplásticos de acuerdo con la presente descripción contienen al menos microesferas de vidrio huecas como un componente en la formulación. Más en particular, el material termoplástico puede seleccionarse de una poliolefina, un material termoplástico de ingeniería a base de poliamida o polímeros de ingeniería de alta temperatura tales como PBT, policetonas tales como, pero sin limitarse a, PEEK y PEK, polisulfonas tales como, pero sin limitarse a, PSS, PEI, PAI, fluoropolímeros tales como, pero sin limitarse a, PVDF. Los materiales termoplásticos de acuerdo con la presente descripción pueden, cuando sea deseable, comprender una combinación de resinas termoplásticas.

Las resinas termoplásticas usadas en el primer material pueden contener cargas particuladas distintas de microesferas de vidrio huecas. Las poliolefinas termoplásticas, por ejemplo, pueden referirse a combinaciones de polímero-caucho-carga termoplásticas de tres fases usadas comúnmente por los fabricantes de resinas y las empresas de procesamiento. La fase de polímero termoplástico puede ser a base de PP (polipropileno), copolímero PP o, en algunas ocasiones, PE (polietileno). El polímero termoplástico se selecciona normalmente como la fase de matriz debido a su bajo coste, facilidad de procesabilidad y amplia gama de propiedades que pueden adaptarse por la química de las resinas y/o aditivos.

Los cauchos comunes en estas formulaciones incluyen butadieno, EPR (caucho de etileno-propileno), EPDM (caucho de EP-dieno), EO (etileno-octeno), EB (etileno-butadieno), SEBS (estireno-etileno-butadieno-estireno). El caucho en una formulación de tres componentes puede, en algunas realizaciones, mejorar las propiedades de impacto de la fase de material termoplástico (p. ej., polipropileno), que es normalmente baja, especialmente a bajas temperaturas.

Las cargas en las formulaciones de este tipo incluyen, aunque no están restringidas a, talco, fibra de vidrio, fibra de carbono, wollastonita, negro de carbono, pigmentos de moldeo en color, fibras de carbono, nanotubos de carbono, microesferas cerámicas, microesferas cerámicas huecas, perlas de vidrio, fibras cerámicas y nanopartículas y fibras filamento de MOS (oxisulfato de magnesio de Milliken). También se contempla en la presente memoria la posible inclusión, en las composiciones y artículos que se describen en la presente memoria, de aditivos adecuados de un tipo tal como un clarificador o nucleador, lubricantes, agentes de deslizamiento, estabilizadores, neutralizadores de ácido, antiestáticos, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos y cualquier combinación de los mismos.

De manera deseable como se emplea en el proceso en la presente memoria, el primer material es una mezcla madre de polímero precombinada, que se refiere a un "concentrado" que contiene solo microesferas de vidrio huecas y resina termoplástica, mientras que las otras cargas particuladas (p. ej., talco, fibra de vidrio, carbonato de calcio, fibra de carbono, wollastonita y fibras filamento de MOS (oxisulfato de magnesio), si se emplea, se incorporan en un segundo material, preferiblemente del mismo material termoplástico del primer material. Sin embargo, la presente descripción contempla también procesos, composiciones y artículos relacionados con materiales que están sustancialmente libres de carga distinta de microesferas de vidrio huecas.

Otros materiales pueden añadirse durante el proceso tal como se divulga en la presente memoria. Estos materiales pueden incluir esencialmente un CO₂ o N₂ en su estado de fluido supercrítico. La creación de la solución de una sola fase, en la que se disuelve por completo el fluido supercrítico y se dispersa de manera uniforme en el polímero fundido, en algunas realizaciones, tiene lugar dentro del cilindro de inyección en condiciones de proceso cuidadosamente controladas.

El fluido supercrítico puede dosificarse en flujo másico en el polímero durante un periodo de tiempo fijo. Durante ese periodo de dosificación, las condiciones de temperatura, presión y cizalladura correctas se establecen dentro del cilindro. El control de la contrapresión, la velocidad del husillo y la temperatura del cilindro, así como la geometría del husillo de mezclado y del inyector de fluido supercrítico, desempeñan un papel en el establecimiento de las condiciones de proceso que crean la solución de una sola fase.

Un aparato para preparar resinas termoplásticas microcelulares de este tipo puede ser, por ejemplo, una máquina de moldeo por inyección Engel habilitada para Mucell®, tal como se describe adicionalmente en la sección de ejemplos.

El proceso de moldeo microcelular que se describe en la presente memoria usa o bien nitrógeno o dióxido de carbono como agente espumante. Cada uno tiene sus ventajas dependiendo de los objetivos de aplicación. Las diferencias en la eficacia de los dos agentes espumantes proceden de su comportamiento en el fundido de polímero.

5 El dióxido de carbono, que se convierte en un fluido supercrítico a 31,1 °C y 7,22 MPa (72,2 bar), es de 4 a 5 veces más soluble en los polímeros que el nitrógeno, que se convierte en un fluido supercrítico a -147 °C y 3,4 MPa (34 bar). Por ejemplo, el punto de saturación en un polímero no cargado es de aproximadamente el 1,5 al 2 por ciento en peso de nitrógeno, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, mientras que el punto de saturación del dióxido de carbono está más próximo al 8 por ciento en peso.

10 Sin restringirse a la teoría, la naturaleza plastificante del dióxido de carbono ayudará a preservar la integridad de las microesferas huecas en este proceso de moldeo por inyección a alta presión.

15 Como se apreciará, la cualificación de los materiales como “primero”, “segundo” y “tercero” en la presente descripción es por comodidad de uso. A menos que se especifique, el uso de aquellos términos no deberá interpretarse como excluyente de otros materiales y no deberá interpretarse que implica o sugiere cualquier secuencia particular de las etapas de procesamiento.

20 Pueden emplearse otros ingredientes además de los materiales primero, segundo y tercero discutidos en la presente memoria, incluido, pero sin limitarse a, una o más cargas, refuerzos, fotoestabilizadores, colorantes, retardadores de llama, estabilizadores térmicos, nucleadores o similares. Se contempla que dos de los materiales primero y segundo pueden suministrarse juntos como un kit, tal como en uno o más recipientes adecuados. Los kits de este tipo, así como sus materiales de componentes individuales se encuentran por lo tanto dentro del alcance de la presente descripción.

25 Los artículos de acuerdo con la presente descripción pueden usarse en varias aplicaciones que requieren materiales poliméricos de peso ligero. Por ejemplo, los artículos de este tipo pueden usarse en vehículos de transporte (p. ej., como parachoques, parrillas, revestimientos laterales, estribos, guardabarros, puertas de maletero, aplicaciones en alambres y cables, cuadros de mandos, consolas, acabados interiores, paneles de puertas, alojamientos para calefacción, soportes de baterías, alojamientos para faros delanteros, terminaciones frontales, ruedas de ventilador, depósitos y protectores suaves). Los artículos pueden estar conformados. Los artículos pueden ser así mismo parte de un conjunto.

30 Es posible, por ejemplo, que un artículo conformado fabricado de acuerdo con las enseñanzas de la presente memoria esté laminado formando otra estructura, tal como mediante soldadura, unión adhesiva, sujeción o cualquier combinación de los mismos. Es también posible que los artículos puedan ser parte de un conjunto sobremoldeado o co-moldeado por inyección.

35 Los artículos pueden tratarse en una operación secundaria igualmente para mejorar sus propiedades. A modo de ejemplo, sin limitación, pueden recubrirse o tratarse en superficie de otro modo. Por ejemplo, en una realización, las superficies de un cuerpo pueden experimentar opcionalmente un tratamiento preliminar antes de unirse a otro cuerpo. Este tratamiento opcional puede incluir limpieza y desengrase, revestimiento por plasma, tratamiento corona de descarga y revestimiento con otro tratamiento de superficie, revestimiento con un agente de unión o cualquier combinación de los mismos.

40 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que este resultado sorprendente se debe al eficiente efecto de nucleación de células de gas en presencia de microesferas de vidrio huecas. En presencia de microesferas huecas pueden conseguirse reducciones de densidad significativas del 12 %, del 25 % o posiblemente incluso mayores dependiendo de la densidad de la resina, debido al efecto sinérgico de las microesferas de vidrio huecas y el proceso mejorado de expansión de gas supercrítico, resultado que no puede lograrse usando solamente las microesferas huecas o el proceso de expansión de gas supercrítico (compárese con la Tabla 6, líneas 2, 3 con 3 a 8).

45 La Figura 1a es una imagen de MEB de un polipropileno microcelular sin la adición de microesferas de vidrio huecas. La Figura 1b es un polipropileno microcelular similar pero con la adición de microesferas de vidrio huecas. Como puede observarse en la imagen de la Figura 1b, las microesferas de vidrio huecas son, en promedio, más grandes que los huecos presentes en el polipropileno microcelular.

50 Puede entenderse además que la descripción en la presente memoria incluye las siguientes realizaciones específicas:

Realización 1. Un material compuesto que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.

55 Realización 2. El material compuesto de la realización 1, en donde una resina termoplástica de composición química idéntica a la resina termoplástica microcelular de la reivindicación 1, resina termoplástica idéntica que no es microcelular, la resina termoplástica idéntica tiene una densidad P y el material compuesto tiene una densidad que es inferior a 0,88 P.

60 Realización 3. El material compuesto de la realización 1 o 2, que además comprende fibras de vidrio.

65

Realización 4. El material compuesto de cualquiera de las realizaciones precedentes, en donde la resina termoplástica microcelular se selecciona de polipropileno, polietileno, poliamida y una combinación de los mismos.

Realización 5. El material compuesto de la realización 4, en donde el polipropileno es un polipropileno de alta rigidez.

Realización 6. El material compuesto de cualquiera de las realizaciones precedentes, que además comprende talco.

Realización 7. Un artículo moldeado que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.

Realización 8. Un método que comprende:

alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular un primer material precombinado que comprende una mezcla de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas;

inyectar un fluido supercrítico en la mezcla y combinar la mezcla y el fluido supercrítico a alta presión para formar una combinación; e

inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

Realización 9. El método de la realización 8, en donde la mezcla además comprende cargas particuladas seleccionadas del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbono, pigmentos de moldeo en color.

Realización 10. El método de la realización 8 o 9, que además comprende:

alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂; y

combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.

Realización 11. Un método que comprende:

combinar en seco un primer material que comprende una mezcla madre de mezcla precombinada de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas con un segundo material termoplástico para producir una primera combinación;

alimentar la combinación a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular;

inyectar un fluido supercrítico en la combinación a alta presión para formar una segunda combinación; e

inyectar la segunda combinación en una herramienta de moldeo.

Realización 12. El método según la realización 11, en donde la mezcla además comprende cargas particuladas seleccionadas del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbono, pigmentos de moldeo en color.

Realización 13. El método de la realización 11 o 12, que además comprende:

alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂; y

combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.

Realización 14. Un método que comprende:

alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular una combinación seca que comprende un material termoplástico, microesferas huecas y un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂;

combinar la combinación seca y segundo material dentro de la máquina de moldeo por inyección microcelular para formar una combinación fundida; e

inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

Realización 15. El método de la realización 14, que además comprende añadir un agente de unión de superficie a la combinación seca antes de inyectar la combinación en la herramienta de moldeo.

Realización 16. El método de la realización 14, en donde la combinación seca además comprende un aceite mineral.

Ejemplos

Materiales

Tabla 1

Designación	Estructura y/o Nombre de Fórmula	Disponibilidad
PP	Comercialmente disponible bajo la designación comercial "Pro-fax"	LyondellBasell,

ES 2 629 958 T3

	6523. Homopolímero de polipropileno. Índice de fluidez 4,00 g/10 min (230 °C/2,16 kg)	Houston, TX
PP-HS	Homopolímero de polipropileno con alta rigidez con un índice de fluidez de 20 g/10 min (determinado a 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg) bajo la designación comercial de "ADSTIF HA840R"	Ultrapolymers Deutschland GmbH, Alemania
PP-TRC	Hostacom TRC 787N E, poliolefina termoplástica (TPO) cargada con talco (20 % en peso), alta fluidez, módulo de flexión 1.850 MPa	LyondellBasell Industries, Alemania
PP-sin talco	Hostacom 787N E, poliolefina termoplástica (TPO) sin talco	LyondellBasell Industries, Alemania
Z-101	DuPont™ Zytel®, una resina de poliamida 66 de propósito general para moldeo por inyección	DuPont, Wilmington, DE
iM30K	Burbujas de vidrio de alta resistencia iM30K de 3M™ con una resistencia al aplastamiento de 193 MPa (28.000 psi), un diámetro promedio de 17 micrómetros y una densidad real de 600 kg/m ³ (0,60 g/cc).	3M Company, Saint Paul, MN
iM16K	Burbujas de vidrio de alta resistencia iM16K de 3M™ con una resistencia al aplastamiento de 113 MPa (16.500 psi), un diámetro promedio de 20 micrómetros y una densidad real de 460 kg/m ³ (0,460 g/cc)	3M Company, Saint Paul, MN
GF-3299	ChopVantage® HP 3299, fibra de vidrio	PPG Industries Fiber Glass Americas, Cheswick, PA
GF-3540	ChopVantage® HP 3540, fibra de vidrio	PPG Industries Fiber Glass Americas, Cheswick, PA
Talco	Jetfine® 3CC	Imerys PFM/Talco
PP-MAPP	Un homopolímero de PP injertado con anhídrido maleico (MAPP) (Polybond® 3200)	Chemtura

Preparación de ejemplos

- 5 Los Ejemplos se combinaron en una extrusora de doble tornillo de giro conjunto de entrelazado 24 MM con una L/D 28:1 que tenía siete zonas de temperatura de cilindro y una zona de boquilla (PRISM TSE-24 MC, disponible de Thermo Electron Corporation). Los Ejemplos contenían los materiales identificados en la Tabla 2.

Tabla 2

Materiales*											
Ejemplo	PP	PP-HS	PP-TRC	PP-sin talco	Z-101	iM30K	iM16K	GF-3299	GF-3540	Talco	PP MAPP
1A	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1B	80	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
1C	76	-	-	-	-	20	-	-	-	-	4
2A	-	78	-	-	-	-	-	22	-	-	-
2B	-	74	-	-	-	4	-	22	-	-	-
2C	-	69	-	-	-	9	-	22	-	-	-
3A	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
3B	-	-	47,5	47	-	5,5	-	-	-	-	-
3C	-	-	73	-	-	17	-	-	-	-	-
4A	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
4B	-	-	-	-	90	-	-	-	10	-	-
4C	-	-	-	-	84	6	-	-	10	-	-
4D	-	-	-	-	85,3	-	4,7	-	10	-	-
4E	-	-	-	-	80	-	10	-	10	-	-

ES 2 629 958 T3

5A	80	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
5B	86	-	-	-	-	-	4	-	-	10	-

* Las cantidades en la Tabla 2 se dan en porcentaje en peso

En el Ejemplo 1, la extrusora se equipó con un alimentador lateral, baño de agua y sistema de peletización. El iM30K se introdujo usando el alimentador lateral aguas abajo en la zona 4 de las 7 zonas de calentamiento disponibles de la extrusora. La zona 1 era la región de alimentación de resina de PP y se enfrió con agua. Las temperaturas en la zona 2 a 7 se fijaron en 190 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C respectivamente. La temperatura de la boquilla se fijó en 220 °C. La velocidad de rotación del husillo se fijó en 300 rpm. Tanto el alimentador principal como el alimentador lateral eran alimentadores volumétricos y se calibraron para producir un 20 % en peso de iM30K en PP. El producto extrudido se enfrió en un baño de agua y se peletizó. El rendimiento de la extrusora de doble husillo fue de aproximadamente 2,72 kg/h (6 lb/h). Cuando se usó PP-MAPP, se combinó en seco con la resina de PP antes de alimentarse dentro de la extrusora.

En el Ejemplo 2, la extrusora se equipó con un alimentador de resina, alimentador lateral, alimentador superior, baño de agua y un sistema de peletización. La resina de polímero se introdujo en la zona 1, con alimentación restringida, a través de un alimentador de gránulos volumétrico y se pasó a través de un conjunto de bloques de amasado para garantizar su fusión completa antes de que se introdujeran burbujas de vidrio en la zona 4. Las burbujas de vidrio (GB) se introdujeron, con alimentación restringida, en un alimentador lateral a través de un alimentador de suministro. Las fibras de vidrio se introdujeron en la zona 6. Se usaron elementos transportadores de alta profundidad de canal (D0/Di: 1,75) en la zona 4 de alimentación de GB así como las zonas subsiguientes. Se usó un conjunto corto de elementos distributivos en la zona 7 más aguas abajo. El perfil de temperatura y la velocidad de husillo fueron iguales para todos los materiales. La zona 1 se enfrió con agua y las temperaturas en la zona 2 a 7 se fijaron en 195 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C y 220 °C, respectivamente. La velocidad del husillo era de 300 rpm.

En el Ejemplo 3, la extrusora se equipó con un alimentador de resina, alimentador lateral, alimentador superior, baño de agua y un sistema de peletización. La resina de polímero (PP-TRC tal como se recibió o combinación seca de PP-TRC y PP-menos talco) se introdujo en la zona 1, con alimentación restringida, a través de un alimentador de gránulos volumétrico y se pasó a través de un conjunto de bloques de amasado para garantizar su fusión completa antes de que se introdujeran burbujas de vidrio en la zona 4. Las burbujas de vidrio (GB) se introdujeron, con alimentación restringida, en un alimentador lateral a través de un alimentador de suministro. Se usaron elementos transportadores de alta profundidad de canal (D0/Di: 1,75) en la zona 4 de alimentación de GB así como las zonas subsiguientes. El perfil de temperatura y la velocidad de husillo fueron iguales para todos los materiales. La zona 1 se enfrió con agua y las temperaturas en la zona 2 a 7 se fijaron en 240 °C, 240 °C, 240 °C, 230 °C, 230 °C, 230 °C y 230 °C, respectivamente. La velocidad del husillo era de 250 rpm.

En el Ejemplo 4, la extrusora se equipó con un alimentador de resina, alimentador lateral, alimentador superior, baño de agua y un sistema de peletización. Z-101 se introdujo en la zona 1, con alimentación restringida, a través de un alimentador de gránulos volumétrico y se pasó a través de un conjunto de bloques de amasado para garantizar su fusión completa antes de que se introdujeran burbujas de vidrio y fibras de vidrio simultáneamente en un alimentador lateral en la zona 4 a través de dos alimentadores volumétricos individuales. Se usaron elementos transportadores de alta profundidad de canal (D0/Di: 1,75) en la zona 4 así como las zonas subsiguientes. El perfil de temperatura y la velocidad de husillo fueron iguales para todos los materiales. La zona 1 se enfrió con agua y las temperaturas en la zona 2 a 7 se fijaron en 270 °C, 275 °C, 280 °C, 280 °C, 280 °C, 280 °C y 280 °C, respectivamente. La velocidad del husillo era de 250 rpm.

En el Ejemplo 5, la extrusora se equipó con un alimentador de resina, alimentador lateral, alimentador superior, baño de agua y un sistema de peletización. PP se introdujo en la zona 1, con alimentación restringida, a través de un alimentador de gránulos volumétrico y se pasó a través de un conjunto de bloques de amasado para garantizar su fusión completa antes de que se introdujeran burbujas de vidrio en un alimentador lateral en la zona 4 a través de un alimentador volumétrico. Se alimentó también talco a través de un alimentador volumétrico en la zona 1. Se usaron elementos transportadores de alta profundidad de canal (D0/Di: 1,75) en la zona 4 así como las zonas subsiguientes. El perfil de temperatura y la velocidad de husillo fueron iguales para todos los materiales. La zona 1 era la región de alimentación de resina de PP y se enfrió con agua. Las temperaturas en la zona 2 a 7 se fijaron en 190 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C, 220 °C respectivamente. La temperatura de la boquilla se fijó en 220 °C. La velocidad de rotación del husillo se fijó en 300 rpm.

Moldeo por inyección microcelular

Los especímenes de prueba se moldearon en una máquina de moldeo por inyección Engel habilitada para Mucell® con las especificaciones mostradas en la Tabla 3 usando un molde para obtener especímenes de prueba de tracción ASTM Tipo I (tal como se describe en ASTM D638-10: Método de prueba estándar para las propiedades de tracción de los plásticos).

Tabla 3

Máquina de moldeo por inyección	
N.º de modelo	ES200/100TL
N.º de serie-toneladas-año	70703/100/01
Fecha de fabricación	01/2001
Fabricado por	Engel Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá
Sistema de FSC Modelo n.º	TR 3.5000G
Sistema de FSC n.º de serie	00,41

Los parámetros de moldeo por inyección que se muestran en la Tabla 4 se mantuvieron constantes para todas las muestras en un Ejemplo particular, excepto el volumen máximo de tiro, que se variaba dependiendo de la composición tal como se detalla a continuación. El volumen máximo de tiro se usó para ajustar la espumación en la cavidad de molde. El volumen máximo de tiro se redujo hasta un punto en el cual no podía moldearse una muestra completa. El % de FSC se define como el porcentaje del peso de la pieza total. Se calcula usando la siguiente fórmula.

$$\% \text{ de FSC} = \text{Tiempo de Dosificación de FSC} \times 12,6 \times \text{Caudal de FSC} / \text{Peso de tiro en gramos}$$

10 Tabla 4

	Parámetros del proceso de moldeo por inyección					
	Ejemplo 1A, 1B, 1C	Ejemplo 1D	Ejemplo 2A, 2B, 2C	Ejemplo 3A, 3B, 3C	Ejemplo 4A, 4B, 4C, 4D, 4E	Ejemplo 5A,5B
Husillo rpm	30 /min	75	30 /min	30 /min	110 /min	30 /min
Presión del fundido	13,8 MPa	12,1 MPa	13,8 MPa	13,8 MPa	11 MPa	13,8 MPa
Tiempo de enfriamiento	50 s	25 s	50 s	50 s	20 s	50 s
Temperatura de la boquilla 1	240 °C	240 °C	205 °C	240 °C	307 °C	240 °C
Temperatura de la boquilla 2	221 °C	221 °C	205 °C	221 °C	282 °C	221 °C
Temperatura del cilindro 3	221 °C	221 °C	205 °C	221 °C	282 °C	221 °C
Temperatura del cilindro 4	210 °C	210 °C	196 °C	196 °C	285 °C	196 °C
Temperatura del cilindro 5	200 °C	200 °C	187 °C	187 °C	282 °C	187 °C
Tipo de FSC	CO ₂	N ₂	CO ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂

Métodos de ensayo

15 Densidad

La densidad de las piezas moldeadas por inyección se midió a partir del peso conocido de las piezas moldeadas por inyección dividido entre el volumen de los especímenes. El volumen de los especímenes se determinó a partir del peso moldeado conocido del homopolímero no cargado polipropileno "Profax" 6523 de LyondellBasell y su densidad conocida (900 kg/m³ [0,9 g/cc]) tal como se mide mediante el picnómetro de gas Micromeritics AccuPyc 1330 en un vaso de 10 cc usando gas helio como medio de desplazamiento.

25 Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos moldeados por inyección se midieron usando los métodos de prueba convencionales ASTM enumerados en la Tabla 5 y una versión modificada de ASTM D790.

Tabla 5

Prueba	Designación	N.º de ASTM
Módulo de tracción (MPa)	TM	D-638
Resistencia a la tracción (MPa)	TS	D-638
Elongación de rotura (%)	EL	D-638
Impacto según Izod con probeta entallada (J/m)	NI	D-256
Módulo de flexión (MPa)	FM	D-790*
Resistencia a la flexión (MPa)	FS	D790*

ES 2 629 958 T3

* FM y FS se midieron usando una versión modificada de la prueba de flexión de tres puntos ASTM D-790, siendo la modificación que los especímenes de prueba usados fueron especímenes de muestra de ASTM tipo 1 usados normalmente en ASTM D-638.

- 5 La Tabla 6 muestra el efecto de las microesferas de vidrio huecas y las fibras de vidrio sobre la densidad y las propiedades mecánicas conseguidas en los polímeros microcelulares.

Tabla 6

Ejemplo	Volumen máximo de tiro mm (pulgadas)	% de FSC (tipo)	Espuma	NI (J/m)	TM (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	FM (MPa)	FS (MPa)	Densidad (kg/m ³ [g/cc])
1A	51 (2,0)	0	No	43	1170	29,5	No B	1413	41	900 (0,90)
1A	47 (1,85)	5,07 (CO ₂)	Sí	41	1014	24,1	15	1255	41	800 (0,80)
1B	51 (2,0)	0 (CO ₂)	No	20	1510	17,2	40	1572	34	840 (0,84)
1B	47 (1,85)	5,18 (CO ₂)	Sí	20	1295	15,6	38	1586	33	790 (0,79)
1B	47 (1,60)	5,26 (CO ₂)	Sí	21	1355	15,3	19	1496	32	780 (0,78)
1B	37 (1,45)	5,70 (CO ₂)	Sí	24	1220	13,3	8	1455	30	710 (0,71)
1B	36 (1,40)	5,87 (CO ₂)	Sí	26	1134	12,6	6	1310	26	700 (0,70)
1B	35 (1,38)	6,03 (CO ₂)	Sí	23	1078	12	6	1241	26	680 (0,68)
1C	47 (1,85)	5,18 (CO ₂)	Sí	30	1350	23,3	4	1551	42	800 (0,80)
1C	37 (1,45)	5,70 (CO ₂)	Sí	26	1050	17	3,5	1220	30	680 (0,68)
1D	39 (1,55)	0,5 (N ₂)	Sí	28	1150	21,7	5	1275	34	710 (0,71)
2A	44 (1,75)	0 (CO ₂)	No	39,9	4245	66,5	2,9	3170	103	1.040 (1,040)
2A	34 (1,35)	3,19 (CO ₂)	Sí	36,9	3338	50,4	2,7	2778	81	871 (0,871)
2B	34 (1,35)	3,24 (CO ₂)	Sí	33,5	3522	42,0	2,2	2923	75	858 (0,858)
2C	34 (1,35)	3,19 (CO ₂)	Sí	29,2	3500	35,0	2,8	2826	66	836 (0,836)
3A	44 1,75	0 (CO ₂)	No	665	1880	19,6	120	1661	33,8	1.030 (1,03)
3A	39 1,55	3,08 (CO ₂)	Sí	214	1575	16,2	26	1690	32,4	911 (0,911)
3A	37 (1,45)	3,12 (CO ₂)	Sí	238	1490	15,6	22	1690	31,7	898 (0,898)
3B	37 (1,45)	3,36 (CO ₂)	Sí	131	1200	12,5	35	1413	27,6	833 (0,833)
3B	34 (1,35)	3,56 (CO ₂)	Sí	161	1165	12,1	20	1420	26,2	787 (0,787)
3C	39 (1,55)	3,16 (CO ₂)	Sí	88	1824	10,1	32	1720	24,8	886 (0,886)
3C	34 (1,35)	3,54 (CO ₂)	Sí	97	1546	9,0	11	1655	23,4	793 (0,793)
4A	N/A*	0	No	53,4	1940	79,5	5,9	2260	113	1.125 (1,125)
4A	(39) 1,55	0,16 (N ₂)	Sí	57,1	1866	72,5	15,1	2178	107	1.062 (1,062)
4A	37 (1,45)	0,16 (N ₂)	Sí	57,4	1770	70,7	15,1	2247	110	1.056 (1,056)
4A	34 (1,35)	0,19	Sí	18,6	1580	57,2	7,8	1900	95	924

ES 2 629 958 T3

		(N ₂)								(0,924)
4B	N/A*	0	No	31,3	2685	92,7	4,2	3268	147	1.200 (1,200)
4B	39 (1,55)	0,16 (N ₂)	Sí	30,4	2410	70,3	3,5	3350	130	1.082 (1,082)
4B	37 (1,45)	0,17 (N ₂)	Sí	30,9	2127	60,9	3,4	2990	120	992 (0,992)
4B	34 (1,35)	0,19 (N ₂)	Sí	30,2	1985	57,8	3,4	3010	114	927 (0,927)
4C	39 (1,55)	0,16 (N ₂)	Sí	31,5	2715	86,4	4,3	3847	141	1.097 (1,097)
4C	37 (1,45)	0,17 (N ₂)	Sí	30,3	2463	76,5	4,1	3668	131	1.040 (1,040)
4C	34 (1,35)	0,18 (N ₂)	Sí	29,3	2430	68,1	3,7	3605	111	969,7 (0,9697)
4D	N/A*	0	No	29,1	2871	92,7	4,0	3502	145	1.167 (1,167)
4D	39 (1,55)	0,16 (N ₂)	Sí	29,8	2645	81,2	3,8	3654	138	1.103 (1,103)
4D	37 (1,45)	0,17 (N ₂)	Sí	28,0	2570	78,8	3,5	3455	125	1.038 (1,038)
4D	34 (1,35)	0,18 (N ₂)	Sí	27,2	2345	66,4	3,4	3192	115	977 (0,977)
4E	N/A*	0	No	26,1	2850	86,7	3,7	3867	139	1.128 (1,128)
4E	39 (1,55)	0,16 (N ₂)	Sí	27,4	2770	75,6	3,4	3930	126	1.042 (1,042)
4E	37 (1,45)	0,17 (N ₂)	Sí	27,1	2511	68,1	3,3	3570	111	1.004 (1,004)
4E	34 (1,35)	0,18 (N ₂)	Sí	25,6	2302	55,5	2,8	3309	104	936 (0,936)
5A	39 (1,55)	3,08 (CO ₂)	Sí	28,7	1200	19	6	1430	33	800 (0,8)
5B	39 (1,55)	3,08 (CO ₂)	Sí	26	1120	16,3	6	1520	36	740 (0,74)

* N/A indica que las propiedades mecánicas notificadas son para los materiales en su forma nativa, no preparados mediante el proceso microcelular.

CO₂ representa dióxido de carbono

N₂ representa nitrógeno diatómico

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.
- 5 2. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde una resina termoplástica de composición química idéntica a la de la resina termoplástica microcelular de la reivindicación 1, cuya resina termoplástica idéntica no es microcelular, la resina termoplástica idéntica tiene una densidad P y el material compuesto tiene una densidad que es inferior a 0,88 P.
- 10 3. El material compuesto de las reivindicaciones 1 o 2, que además comprende fibras de vidrio.
4. El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina termoplástica microcelular se selecciona de polipropileno, polietileno, poliamida y una combinación de los mismos.
- 15 5. El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende una carga particulada seleccionada del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbón, pigmentos de moldeo en color.
- 20 6. Un artículo moldeado que comprende microesferas de vidrio huecas y una resina termoplástica microcelular.
7. Un método que comprende:
- 25 alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular un primer material precombinado que comprende una mezcla de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas;
 inyectar un fluido supercrítico en la mezcla y combinar la mezcla y el fluido supercrítico a alta presión para formar una combinación; e
 inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.
- 30 8. El método de la reivindicación 7, en donde la mezcla además comprende cargas particuladas seleccionadas del grupo que consiste en talco, wollastonita, fibra de vidrio, carbonato de calcio, negro de carbón, pigmentos de moldeo en color.
- 35 9. El método de la reivindicación 7 u 8, que además comprende:
- alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂; y
 combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.
- 40 10. Un método que comprende:
- 45 combinar en seco un primer material que comprende una mezcla madre de mezcla precombinada de un material termoplástico y microesferas de vidrio huecas con un segundo material termoplástico para producir una primera combinación;
 alimentar la combinación a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular;
 inyectar un fluido supercrítico en la combinación a alta presión para formar una segunda combinación; e
 inyectar la segunda combinación en una herramienta de moldeo.
- 50 11. El método de la reivindicación 10, que además comprende:
- 55 alimentar a la mezcla en la máquina de moldeo por inyección un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂; y
 combinar la mezcla y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular para formar una combinación uniforme.
- 60 12. Un método que comprende:
- 65 alimentar a una máquina de moldeo por inyección de espuma microcelular una combinación seca que comprende un material termoplástico, microesferas huecas y un fluido supercrítico seleccionado del grupo que consiste en CO₂ y N₂;
 combinar la combinación seca y el fluido supercrítico dentro de la máquina de moldeo por inyección microcelular para formar una combinación fundida; e
 inyectar la combinación en una herramienta de moldeo.

13. El método de la reivindicación 12, que además comprende añadir un agente de unión de superficie a la combinación seca antes de inyectar la combinación en la herramienta de moldeo.
14. El método de la reivindicación 12, en donde la combinación seca además comprende un aceite mineral.

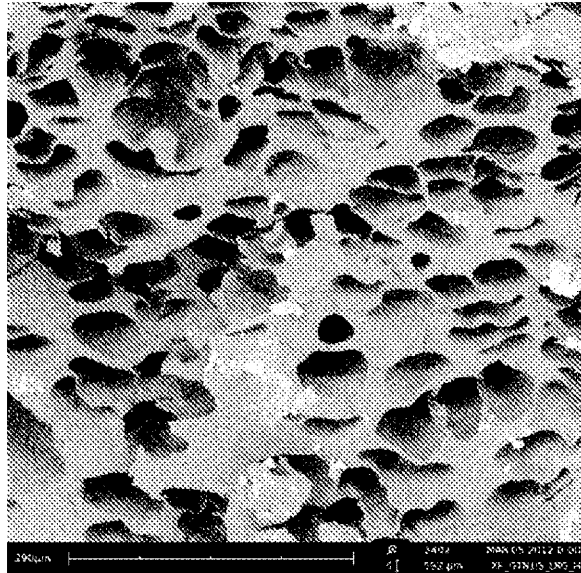


FIG. 1a

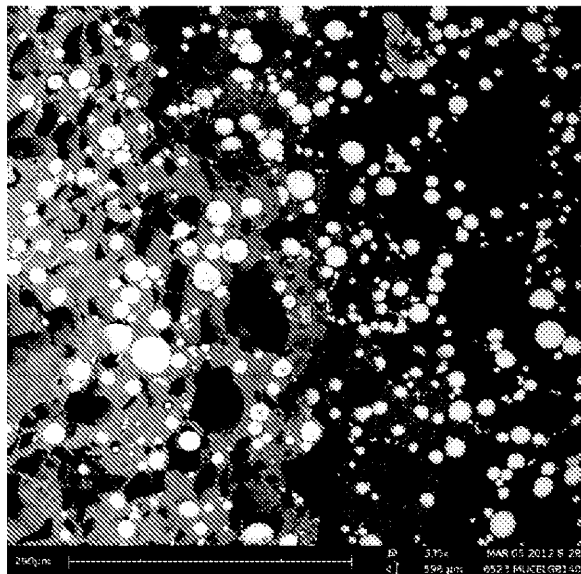


FIG. 1b