

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 374**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

B29C 45/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2012 PCT/US2012/065157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13074719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2012 E 12850051 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2780306**

54 Título: **Resina de moldeo líquida con mica de no hinchamiento**

30 Prioridad:

18.11.2011 US 201113299477

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**METTON AMERICA, INC. (100.0%)
2727 Miller Cut-Off Road
LaPorte, TX 77571, US**

72 Inventor/es:

**BABA, HIROMITSU;
KATO, TAKESHI;
MINAMI, HIROYUKI;
ABE, MASANORI;
YOKOO, YUSUKE y
WEST, BEAU, JEREMY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 642 374 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

Resina de moldeo líquida con mica de no hinchamiento

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una resina de moldeo líquida y, más particularmente, a una resina líquida para su uso en el moldeo por inyección de reacción.

Descripción de la técnica relacionada

15 Se conoce un proceso para la formación de artículos moldeados que usa polímeros termoestables tales como, por ejemplo, polímeros termoestables ligeramente reticulados basados en polidiciclopentadieno (poli-DPCPD o PDCPD). En tal proceso, se mezclan dos (o más) corrientes líquidas de DPCPD entre sí a una temperatura cercana a la temperatura ambiente y se inyectan en un molde cerrado. Una de las corrientes contiene un activador y la otra corriente contiene un catalizador. Cuando se mezclan las corrientes entre sí, se produce una reacción exotérmica (una reacción de reticulación por polimerización) y se crea un producto completamente polimerizado.

20 Existen dos problemas principales presentados por los productos de resina moldeada de PDCPD. El primer problema es que la rigidez de la resina moldeada no es suficiente para algunas aplicaciones de trabajo pesado. Con el fin de compensar la rigidez insuficiente, en algunos casos se requirió un espesor más alto o una unión de refuerzo en la pieza.

25 El segundo problema es que el coeficiente de expansión térmica (CTE) de los productos de resina moldeados de PDCPD no es tan bajo como en otras resinas. Es deseable un CTE inferior, especialmente en el caso de piezas grandes y/o espesas, para mejorar la estabilidad dimensional.

30 Se conoce ampliamente la adición de una carga para mejorar estos problemas en los plásticos. También se investigó esta técnica para su posible aplicación en resinas, tales como PDCPD. Un ejemplo de esta técnica se divulga en la patente estadounidense n.º 4400340. Se usó una carga para aumentar el módulo flexible del polímero. Se ejemplificaron el vidrio, la wollastonita, el negro de carbono, el talco, el carbonato de calcio y la mica como cargas posibles.

35 La mica es una de las cargas útiles para plásticos. La mica se clasifica como una de los dos tipos de mica, que son la mica de hinchamiento y la mica de no hinchamiento.

40 La solicitud de patente abierta a inspección pública japonesa n.º 2001-302888 divulga una técnica de adición de silicato en capas que contiene ion de onio orgánico en la resina moldeada de PDCPD como una carga. La arcilla de esmectita, tal como montmorillonita, vermiculita y haloisita, y la mica de hinchamiento se ejemplificaron como silicato en capas, y se especificó especialmente la mica de hinchamiento como un material favorable. Esta mica de hinchamiento contenía originalmente un catión de metal en la estructura en capas, y se intercambió iónicamente con onio orgánico para la organificación. Esta mica de hinchamiento organificada había mejorado la afinidad con el polímero de metátesis de olefinas, y permitió una buena dispersión en la matriz polimérica. Esta técnica se divulgó también en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-250635.

50 Sin embargo, la mica de hinchamiento generalmente se sintetiza artificialmente, y generalmente es más cara que la mica de no hinchamiento, que es un producto natural. Esta técnica también requirió el procedimiento adicional del intercambio iónico de la mica de hinchamiento como un procesamiento adicional de material, que era un procedimiento costoso.

55 La mica de hinchamiento también se conocía por deslaminarse hasta una capa fina mediante la absorción de un disolvente (hinchamiento), y por tener una relación de aspecto alta. Sin embargo, el tamaño de partícula promedio era muy pequeño en un intervalo de 0,01 micrómetros a 3 micrómetros intrínsecamente (sección [0049] de la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-302888), de manera que tenía el problema de que la viscosidad aumentaba significativamente por su fuerte comportamiento tixotrópico al añadir un alto contenido de mica de hinchamiento en un líquido monomérico de reacción con el fin de obtener un mayor efecto de refuerzo. El aumento de viscosidad es un inconveniente crítico en el método de moldeo por inyección de reacción porque este causa el problema de un mezclado deficiente del material en el cabezal de mezclado, y da como resultado problemas, tales como una reacción deficiente, una rigidez baja, un monómero altamente residual, una calidad deficiente de las piezas moldeadas, etc. Por lo tanto, la cantidad de mica de hinchamiento en el líquido monomérico de reacción tiene una limitación, que llega a ser insuficiente para lograr el efecto de refuerzo.

65 Tal como se ha descrito anteriormente, el método convencional que usa mica tenía problemas de rigidez inadecuadamente alta y de excesivo aumento de la viscosidad de líquido monomérico de reacción. Los presentes

inventores también observaron una reactividad deficiente durante el moldeo por inyección que se debía al impedimento de la mica.

5 El documento US 4.400.240 se refiere a un método de fabricación de un polidiciclopentadieno termoestable mediante, en primer lugar, la combinación de una pluralidad de corrientes reactivas. El documento US 6.326.428 se refiere a un poliuretano/una poliurea moldeados por inyección de reacción reforzados con mica. Jia-Qian Jiang et al., Chemosphere 47, 2002, 711 - 716 se refiere a una comparación de adsorbentes de montmorillonita modificados.

10 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a componentes de resina de moldeo líquida y un proceso de moldeo líquido que puede producir productos de resina moldeada que tienen una rigidez alta y un coeficiente bajo de expansión térmica (CTE) de productos de resina moldeada con una propiedad anisotrópica baja.

15 Los inventores han hallado que un componente de resina líquida que contiene mica de hinchamiento, que tiene propiedades específicas, mostró una excelente fluidez y estabilidad a la dispersión, lo que puede dar como resultado un producto de resina moldeada mejorado.

20 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a un componente de resina de moldeo líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección de reacción, comprendiendo el componente de resina de moldeo líquida: un monómero de reacción de resina líquida que comprende cicloolefina polimerizable de metátesis; y micas de no hinchamiento, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tiene una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.

25 Según otro aspecto más, la presente invención se refiere a un sistema de componente de resina líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección de reacción, sistema de componente que comprende una pluralidad de componentes de resina líquida, en el que cada uno de los componentes de resina líquida incluye un monómero de reacción que comprende cicloolefina polimerizable de metátesis, en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un componente de catalizador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis y al
30 menos uno de los componentes de resina líquida incluye un componente activador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis, y en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye micas de no hinchamiento que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 35 micrómetros m a 500 micrómetros y que tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.

35 Según otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método de preparación de un componente de resina líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección, comprendiendo el método las etapas de: proporcionar un monómero de reacción de resina líquida, en el que el monómero de reacción es cicloolefina polimerizable de metátesis; y añadir mica de no hinchamiento al monómero de reacción de resina líquida, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tienen
40 una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un método de preparación de un producto de resina moldeada, comprendiendo el método las etapas de proporcionar una pluralidad de componentes de resina líquida que incluyen un monómero de reacción que es cicloolefina polimerizable de metátesis, en el que el monómero de
45 reacción en cada uno de la pluralidad de componentes de resina líquida es el mismo monómero de reacción, en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un catalizador de metátesis pero no un activador, al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un activador de metátesis pero no un catalizador de metátesis, y al menos uno de los componentes de resina líquida incluye mica de no hinchamiento; mezclar los componentes de resina líquida; e inyectar los componentes de resina líquida mezclada en un molde a una
50 temperatura predeterminada, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.

Estos y otros aspectos de la presente invención se describirán con más detalle más adelante, haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

55 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

60 La Figura 1 muestra un sistema para la preparación de un producto de resina moldeada según una realización preferida de la presente invención.

La Figura 2 muestra un proceso para la preparación de un producto de resina moldeada según una realización preferida de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

Tal como se muestra en la Figura 1, un sistema para la preparación de un producto de resina moldeada según una realización preferida de la invención incluye un depósito 10 (que contiene el Componente A), un depósito 20 (que contiene el Componente B), un cabezal de mezclado 40, y un molde 50. Opcionalmente, puede incluirse también un depósito 30 (que contiene el Componente C).

Cada uno de los depósitos 10 y 20 (y el depósito 30, si se usa) incluye un componente de resina líquida. El componente de resina líquida es un monómero de reacción de un polímero termoestable, preferentemente un polímero termoestable olefínico reticulado. Lo más preferentemente, los componentes de resina líquida se basan en un monómero de reacción que comprende cicloolefina polimerizable de metátesis. La cicloolefina polimerizable de metátesis es preferentemente un compuesto que tiene al menos una cadena principal de norborneno por molécula.

Los ejemplos preferidos de cicloolefina polimerizable de metátesis son dicitropentadieno, triciclopentadieno, codímero de ciclopentadieno-metil ciclopentadieno, 5-etilidenonorborneno, norborneno, norbornadieno, metil norborneno, 5-ciclohexilnorborneno de etil norborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, 1,4-metano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, 6-etilideno-1,4,5,8-dimetano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, 6-etilideno-1,4-metano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, 1,4,5,8-dimetano-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftaleno, bis(5-norborneno) de etileno, 5-metoxicarbonilnorborneno, 5-(2-etilhexiloxi-5-metilnorborneno, 5feniloximetilnorborneno, 5-cianonorborneno, 6-ciano-1,4,5,8-dimetano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftaleno, imida de ácido N-butil nádico, y 5-cloronorborneno.

Estos compuestos pueden usarse como el único monómero de reacción o en una mezcla con otros monómeros de reacción. Una realización preferida usa una mezcla de cicloolefina que contiene el 50 % molar o más, y más preferentemente el 70 % molar o más, de dicitropentadieno basado en el total de cicloolefinas. La realización más preferible usa una mezcla de cicloolefina que contiene el 80 % molar o más de dicitropentadieno basado en el total de cicloolefinas.

Al menos uno de los componentes de resina líquida (por ejemplo, el Componente A) incluye un activador. El activador es preferentemente un compuesto organometálico, tal como un metal alquilado de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica de elementos. Por ejemplo, el activador puede ser un compuestos de alquilaluminio, tal como trietil aluminio, tributil aluminio, trioctil aluminio, o un compuesto de haluro de alquil aluminio, tal como cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, y yoduro de dioctil aluminio, o un compuesto de tetraalquil estaño, tal como tetrabutil estaño. El Componente A se prepara mediante la disolución del compuesto organometálico usado como un activador en la cicloolefina polimerizable de metátesis.

Cuando se usa un alquil aluminio como activador, la relación de peso del compuesto de aluminio basada en la cantidad total de cicloolefina polimerizable de metátesis, o la mezcla de monómeros de reacción, en el Componente A, está preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:1.000, y más preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 1:40 a aproximadamente 1:200.

Al menos uno de los otros componentes de resina líquida (por ejemplo, el Componente B) incluye un catalizador. El catalizador es preferentemente haluro, oxihaluro, óxido, sal de amonio de metales, tales como tungsteno, renio, tantalio, molibdeno, o complejo de carbeno de metales, tales como rutenio y osmio. Desde el punto de vista de la reactividad, los compuestos de tungsteno son especialmente preferidos. Entre los compuestos de tungsteno, los ejemplos preferidos de un catalizador incluyen hexahaluros de tungsteno, tales como hexacloruro de tungsteno y oxihaluros de tungsteno, tales como oxicloruro de tungsteno. Además, también puede usarse una sal de amonio orgánica de ácido túngstico.

Cuando se usa un compuesto de tungsteno como catalizador, la relación de volumen del compuestos de tungsteno basada en la cantidad total de cicloolefina polimerizable de metátesis (o la mezcla de monómeros de reacción), en el Componente B, está preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 1:5 a 1:500 y, más preferentemente, dentro de un intervalo de aproximadamente 1:20 a 1:100.

Si se añade un compuesto de tungsteno, tal como los mencionados anteriormente, directamente a la cicloolefina polimerizable de metátesis, se inicia inmediatamente la polimerización catiónica. Por lo tanto, cuando se prepara el Componente B usando tal compuesto de tungsteno, el catalizador tiene que desactivarse con antelación. Más específicamente, se prefiere que estos compuestos de tungsteno se preparen para su uso mediante la suspensión del compuesto en un disolvente inactivo adecuado tal como, por ejemplo, benceno, tolueno, y clorobenceno, y mediante la adición de una pequeña cantidad de un compuesto basado en alcohol y/o un compuesto basado en fenol al disolvente inactivo. Además, es preferible que aproximadamente 1-5 moles de la base de Lewis o un agente quelante se añadan a 1 mol del compuesto de tungsteno con el fin de evitar la polimerización catiónica. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen acetil acetona, alquil ésteres de alquil acetato, tetrahidrofurano, y benzonitrilo. La cantidad de agente quelante o similares puede seleccionarse adecuadamente según la cantidad del catalizador.

- Además, disponiendo de la composición preferida descrita anteriormente, la reacción de polimerización avanza rápidamente y puede completarse, por lo tanto, antes de que la resina líquida fluya en una cantidad suficiente al molde. Por consiguiente, es preferible usar un agente regulador para regular la actividad de polimerización. Se usa preferentemente una base de Lewis, tal como un agente regulador, y los éteres, ésteres, y nitrilos son especialmente preferidos. Los ejemplos específicos de compuestos preferidos para su uso como agentes reguladores incluyen etil benzoato, butil éter, y diglima. Estos agentes reguladores se usan preferentemente mediante la adición del compuesto al Componente A que contiene un compuesto organometálico como un activador, y la cantidad del agente regulador se selecciona adecuadamente según la cantidad del catalizador que se use.
- El Componente C opcional también es preferentemente una resina líquida de cicloolefina polimerizable de metátesis que no contiene ni un activador ni un catalizador. La mica de no hinchamiento puede añadirse al Componente C, en lugar de, o además de, añadirse al Componente A y/o Componente B.
- Cada uno de Componente A, Componente B, y (si se usa) Componente C también pueden incluir otros aditivos para mejorar o mantener las propiedades de la resina moldeada. Por ejemplo, tales aditivos pueden servir como cargas, pigmentos, antioxidantes, fotoestabilizantes, retardantes de llama, agentes espumantes, agentes de liberación de molde, desodorantes, plastificantes, lubricantes, agentes antiestáticos, o acondicionadores poliméricos. Estos aditivos pueden usarse solos o en combinación.
- También pueden añadirse otros componentes poliméricos a los componentes de resina líquida. Por ejemplo, a menudo se usan elastómeros como aditivos poliméricos para aumentar la resistencia al impacto de la resina moldeada y para controlar la viscosidad de la resina líquida. Los ejemplos específicos de elastómeros preferidos incluyen caucho en bloque de estireno-butadieno-estireno, terpolímero de estireno-isoprenodieno, caucho de nitrilo, un caucho en bloque de estireno, polibutadieno, poliisopreno, caucho de butilo, terpolímero de etileno-propileno, y caucho de nitrilo.
- Al menos uno de los componentes de resina líquida también incluye mica de no hinchamiento. El término «hinchamiento» significa que cuando el silicato en capas, tal como mica de hinchamiento, está en contacto con agua, alcohol o disolvente orgánico, la distancia entre cada capa del silicato en capas se amplía mediante la intercalación de moléculas de disolvente entre las capas. Alguna mica de hinchamiento presenta un fenómeno en agua, alcohol o disolvente orgánico, en el que la estructura multicapa de la mica de hinchamiento se disocia a una única capa independiente. Por tanto, la expresión «micas de no hinchamiento» significa los tipos de mica que no muestran tal «hinchamiento» cuando la mica está en contacto con agua, alcohol o disolvente orgánico.
- Las micas de no hinchamiento, tal como se usan en la presente invención, pueden obtenerse a partir de materiales ampliamente usados como carga o para el refuerzo en la industria de plásticos. Los ejemplos preferidos de micas de no hinchamiento son productos de mica naturales, tales como muscovita, flogopita, anita, biotita y sericita. Además, el producto de mica artificial, tal como fluoro-flogopita [$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$], mica tetrasilíca de potasio [$\text{KMg}_{25}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$] puede usarse como mica de no hinchamiento en la presente invención. Un ejemplo adicional es mica calcinada, que se sintetiza a partir de un producto de mica natural mediante calcinación, en la que se retira un componente de hidróxido en la estructura de mica. Los ejemplos más favorables de mica de no hinchamiento son muscovita y flogopita.
- Las micas de no hinchamiento usadas en la presente invención preferentemente tienen una densidad aparente específica. La densidad aparente está preferentemente en un intervalo de aproximadamente 0,10 g/ml a aproximadamente 0,27 g/ml, y más preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,14 g/ml a aproximadamente 0,25 g/ml. Si la densidad aparente es mayor de aproximadamente 0,27 g/ml, la dispersión de la mica de no hinchamiento en el líquido monomérico de reacción se deteriora y una masa de las micas de no hinchamiento pueden dar como resultado el líquido. Esto también provoca una estabilidad deficiente de la dispersión de la mica de no hinchamiento, y la sedimentación de las micas de no hinchamiento en el líquido rápidamente durante el procedimiento de moldeo por inyección de reacción. Esta rápida sedimentación de las partículas en el líquido puede causar una obturación en una tubería, tanque, filtro o boquilla de inyección de la máquina de inyección, en la que fluye el líquido. Por otra parte, la densidad aparente es menor que aproximadamente 0,10 g/ml, la viscosidad del líquido monomérico de la reacción que contiene la mica de no hinchamiento aumenta excesivamente y se hace difícil de mezclar y, en algunos casos, causa poca reactividad durante el moldeo por inyección.
- La mica de no hinchamiento, tal como se usa en la presente invención, tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio específico. El tamaño de partícula promedio está preferentemente en un intervalo de aproximadamente 35 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 37 micrómetros a aproximadamente 300 micrómetros, y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros. Si el tamaño de partícula promedio es menor que aproximadamente 35 micrómetros, el módulo y la resistencia de un producto moldeado no son adecuados y, en algunos casos, se produce poca reactividad durante el modelo por inyección. Por otra parte, si el tamaño de partícula promedio es mayor que aproximadamente 500 micrómetros, el producto moldeado se vuelve

peor en cuanto a la resistencia al impacto, la suavidad de la superficie y el aspecto. Esto puede causar una obturación en una tubería, tanque, filtro o boquilla de inyección de la máquina de inyección, en la que fluye el líquido.

La mica de no hinchamiento generalmente comprende partículas con forma plana. Por lo tanto, el tamaño de partícula promedio significa un promedio de los diámetros máximos de las partículas planas. También se define generalmente como un diámetro de partícula al 50 % de volumen acumulado (o peso acumulado) (D50) sobre una curva de distribución acumulativa de diámetro de partícula. El tamaño de partícula promedio puede decidirse generalmente mediante difracción láser, un método de sedimentación centrífuga, un método de tamiz, y así sucesivamente.

No está claro por qué la mica de no hinchamiento con un tamaño promedio de partícula pequeño inhibe la reactividad de los líquidos monoméricos de reacción durante el moldeo por inyección. Sin embargo, los inventores especularon tal como sigue. En general, se sabe que la mica de no hinchamiento tiene una carga negativa débil sobre la superficie de partícula. La mica de no hinchamiento con un tamaño de partícula promedio pequeño tiene un área de superficie más grande en el líquido monomérico de reacción, de manera que esta carga negativa en total es mucho más alta que para la mica de no hinchamiento con un tamaño de partícula promedio más grande. Esta carga negativa puede afectar a la reactividad y causar impedimentos.

La mica de no hinchamiento, tal como se usa en la presente invención, tiene preferentemente una relación de aspecto promedio específica. La relación de aspecto promedio está preferentemente en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 200, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 160, y lo más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 120.

Si la relación de aspecto promedio es menor que aproximadamente 10, el módulo, la resistencia y/o la estabilidad dimensional de un producto moldeado no son adecuados. Por otra parte, si la relación de aspecto promedio es mayor que aproximadamente 200, esta puede causar un problema de rápida sedimentación de las partículas en el líquido, y puede causar una obturación en la tubería, tanque, filtro o boquilla de inyección de la máquina de inyección, en la que fluye el líquido. La relación de aspecto promedio de mica de no hinchamiento, tal como se usa en la presente invención, significa un promedio de la relación entre la longitud del eje principal y el espesor de las partículas planas. Además, si el tamaño de partícula promedio está fuera del intervalo preferido mencionado anteriormente, a pesar de que una relación de aspecto promedio esté dentro del intervalo preferido mencionado anteriormente, la rigidez y la resistencia al impacto del producto moldeado no son adecuadas debido a la viscosidad aumentada del líquido monomérico de reacción o el impedimento de reacción durante el moldeo por inyección.

La mica de no hinchamiento puede añadirse a uno cualquiera, dos cualesquiera, o la totalidad del Componente A, Componente B y/o Componente C. Preferentemente, la mica de no hinchamiento puede añadirse al Componente C.

No hay una limitación específica sobre la cantidad de mica de no hinchamiento que puede añadirse al Componente A, Componente B y/o Componente C, con la condición de que la mica de no hinchamiento pueda dispersarse uniformemente en la resina líquida. Sin embargo, la cantidad total de la mica de no hinchamiento en todos los componentes de resina líquida está preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 50 partes en peso de la cantidad total de resina líquida usada en el proceso de moldeo (es decir, la resina líquida después del mezclado de los componentes). La cantidad total de mica de no hinchamiento está más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 partes en peso de la cantidad total de resina líquida, además, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 partes en peso de la cantidad total de resina líquida. Si la cantidad de mica de no hinchamiento es de menos de aproximadamente 6 partes en peso, no se obtendrán los efectos normalmente proporcionados por la mica de no hinchamiento, tales como una rigidez y una estabilidad dimensional mejoradas en la resina moldeada. Por otra parte, si la cantidad de mica de no hinchamiento es mayor que aproximadamente 50 partes en peso, el número de micas de no hinchamiento en la resina moldeada será demasiado grande y las propiedades mecánicas se verán afectadas negativamente. Esto también causa un problema de rápida sedimentación de las partículas en el líquido, y puede causar una obturación en la tubería, tanque, filtro o boquilla de inyección de la máquina de inyección, en la que fluye el líquido.

La mica de no hinchamiento usada en la presente invención no necesita ningún tratamiento antes de su uso, pero esta puede someterse a un agente de tratamiento de superficie antes de su uso. Si la mica de no hinchamiento se somete a un agente de tratamiento de superficie antes de su uso, pueden usarse los agentes de tratamiento de superficie generalmente conocidos. Los ejemplos preferibles de un agente de tratamiento de superficie son un agente de acoplamiento de silano, agente de acoplamiento de titanio, ácido graso superior, éster de ácido graso superior, amida de ácido graso superior y sal de ácido graso superior. El ejemplo más preferible de un agente de tratamiento de superficie es un agente de acoplamiento de silano.

Los ejemplos preferibles de agentes de acoplamiento de silano son vinil metoxi silano, vinil etoxi silano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxi silano, 3-glicidoxi propil metil dimetoxi silano, p-estiril metoxi silano, 3-metacriloxi dipropil metil dietoxi silano, 3-metacriloxi propil trimetoxi silano, 3-metacriloxi propil metil dietoxi silano, 3-metacriloxi propil trietoxi silano, 3-acriloxi propil trimetoxi silano, y así sucesivamente.

Si la mica de no hinchamiento se somete a tratamiento con un agente de tratamiento de superficie, puede aplicarse cualquier método de tratamiento de superficie convencional. Un ejemplo preferible de un tratamiento de superficie es tal como sigue. Un agente de tratamiento de superficie, tal como un agente de acoplamiento de silano, se añade a una solución, tal como agua, alcohol, disolvente orgánico o una mezcla de los mismos, que puede o no incluir un ajustador de pH, tal como ácido acético. La mica de no hinchamiento se añade a la solución preparada y se mezcla uniformemente. Después, la mica de no hinchamiento sometida a tratamiento se filtra del líquido y se seca para retirar el disolvente, si es necesario. Otro ejemplo preferible de un método de tratamiento de superficie es un método de pulverización, en el que un agente de tratamiento de superficie o una solución que incluye un agente de tratamiento de superficie se pulveriza sobre la mica de no hinchamiento. La mica de no hinchamiento sometida a tratamiento puede o no secarse para retirar cualquier componente, tal como disolvente, o agente de tratamiento de superficie en exceso.

Si las propiedades del producto moldeado no están afectadas negativamente, pueden añadirse cargas, tales como carga fibrosa o carga particulada, en conjunto con la mica de no hinchamiento usada en la presente invención. Los ejemplos preferibles de cargas fibrosas son fibra de vidrio, wollastonita, titanato de potasio, xonotlita, sulfato de magnesio básico, borato de aluminio, óxido de zinc con forma de tetrápodo, fibra de yeso, fibra de fosfato, fibra de alúmina, carbonato de calcio de tipo aguja, boehmita de tipo aguja, y así sucesivamente.

Los ejemplos preferibles de cargas particuladas son carbonato de calcio, silicato de calcio, sulfato de calcio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de zinc, titanato de bario, sílice, alúmina, negro de carbono, grafito, óxido de antimonio, fósforo rojo, hidrotalcita, y así sucesivamente.

Un componente del monómero de reacción que incluye la mica de no hinchamiento tiene preferentemente una viscosidad de 3,0 Pa s o inferior a 35 °C, y más preferentemente tiene una viscosidad de 2,5 Pa s o inferior a 35 °C. La viscosidad usada en la presente invención se mide mediante viscosímetros de vibración de onda sinusoidal, tal como se describe en el siguiente apartado en cuanto a los ejemplos específicos de las realizaciones preferidas.

Un producto de resina moldeada, según la presente invención, se obtiene mediante moldeo por inyección de reacción. Preferentemente, las composiciones preferidas mencionadas anteriormente se inyectan en un molde, y el producto de resina moldeada se obtiene mediante una reacción de polimerización que incluye reacción de reticulación.

Un método para la fabricación de un producto de resina moldeada, según la presente invención, puede usar una máquina de moldeo por inyección de reacción (RIM) convencional que es conocida en las técnicas relacionadas. Tal y como se muestra en la Figura 1, cuando se va a realizar el moldeo por inyección, cada uno de los depósitos 10, 20, y (si se usa) 30 proporciona una corriente líquida al cabezal de mezclado 40. Los respectivos recipientes herméticos de almacenamiento pueden servir como depósitos, si hay una provisión adecuada para la conexión de una bomba o similar para transferir el componente de resina líquida al cabezal de mezclado 40. Los componentes de resina líquida se mantienen preferentemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10-50 °C. El cabezal de mezclado 40 realiza el premezclado homogéneo. Después de que el cabezal de mezclado 40 mezcle los componentes de resina líquida entre sí, estos se inyectan en un molde 50, que se ajusta preferentemente a 10-120 °C, más preferentemente a 30-100 °C. Se produce una reacción exotérmica, que crea un producto 60 de resina moldeada totalmente polimerizada.

La presión mantenida dentro del molde durante la reacción de moldeo está preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 0-1 MPa, y más preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 0,02-0,5 MPa.

No hay limitación en el tiempo de curado de la reacción de moldeo, y puede seleccionarse según la aplicación particular, pero este es preferentemente de aproximadamente 5 s a aproximadamente 30 min, y más preferentemente de aproximadamente 20 s a aproximadamente 10 min, después de que se complete la inyección.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la preparación de un producto de resina moldeada. En la etapa 2-1, se proporciona un primer componente de resina líquida que comprende un monómero de reacción de resina líquida, un activador y mica de no hinchamiento. En la etapa 2-2, se proporciona un segundo componente de resina líquida que comprende un monómero de reacción de resina líquida y un catalizador. En la etapa 2-3, el primer y segundo componentes de resina líquida se mezclan entre sí. Tal como se ha mencionado anteriormente, los componentes de resina se mezclan preferentemente de manera homogénea con una relación de 1:1. En la etapa 2-4, la resina líquida mezclada se inyecta en un molde.

Aunque en la descripción anterior las micas de no hinchamiento se incluyen en el componente de resina líquida que contiene el activador, debe ser evidente para los expertos en la técnica que las micas de no hinchamiento puedan en cambio incluirse en el componente de resina líquida que contiene el catalizador, o que algunas micas de no hinchamiento puedan incluirse en ambos componentes de resina líquida. Además, aquellos expertos habituales en la materia de resinas termoestables entenderán que puede usarse un tercer componente de resina que contiene resina líquida y mica de no hinchamiento y/u otros aditivos.

El producto de resina moldeada obtenido mediante el método mencionado anteriormente tiene preferentemente tanto resistencia a la flexión como resistencia a la tracción en la dirección de flujo y la dirección lateral con respecto al flujo de inyección, de 2,8 GPa o mayor, más preferentemente de 3,3 GPa o mayor, y lo más preferentemente de 3,8 GPa o mayor. La resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción se miden mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7171.

El producto de resina moldeada también tiene preferentemente un coeficiente de expansión térmica (CTE) anisotrópico bajo entre la dirección de flujo y la dirección lateral con respecto al flujo de inyección. La relación de CTE en la dirección de flujo (f) respecto al de la dirección lateral (v) está preferentemente en un intervalo de entre 0,80 y 1,25, más preferentemente en un intervalo de entre 0,85 y 1,18, y lo más preferentemente en un intervalo de entre 0,90 y 1,11. El coeficiente de expansión térmica (CTE) se mide mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7197.

El producto de resina moldeada también tiene preferentemente una resistencia al impacto izod con muescas en la dirección de flujo (MD) y en la dirección lateral (TD) con respecto al flujo de inyección de 100 J/m o más. La resistencia al impacto izod con muescas se mide mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7110.

Tal como se ha descrito anteriormente, un producto de resina moldeada, según la presente invención, tiene excelentes propiedades de rigidez, estabilidad dimensional y resistencia al impacto, y también una propiedad anisotrópica muy baja. Por lo tanto, el artículo moldeado puede utilizarse en diversas aplicaciones, tales como piezas de plásticos para un automóvil, camión, tractor o tanque séptico, en construcción, y así sucesivamente.

EJEMPLOS ESPECÍFICOS DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Los ejemplos específicos de las realizaciones preferidas se proporcionan a continuación para ilustrar adicionalmente los aspectos de la presente invención. Los expertos en la materia apreciarán que existen muchas otras variaciones que pueden formularse basándose en las enseñanzas de esta memoria descriptiva, y los siguientes ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

En los siguientes ejemplos, el monómero de reacción mezclado, el activador y el catalizador, se preparan tal como sigue:

(Preparación de monómero de reacción mezclado)

Se disuelven un peso total de 4 partes en peso de caucho de copolímero de etileno-propileno-etiliden norborneno en una solución que consiste en 91 partes en peso de dicitlopentadieno de alta pureza (99,7 % en peso de pureza) y 5 partes en peso de etiliden norborneno (99,5 % en peso de pureza).

(Preparación de activador)

Se mezclaron trioctilaluminio y diglima en una relación molar de 100:100.

(Preparación de catalizador)

Se añadieron 28 partes en peso de hexacloruro de tungsteno a 60 partes en peso de tolueno seco en una atmósfera de nitrógeno y después se añadió una solución que consiste en 1,3 partes en peso de t-butanol y 1 parte en peso de tolueno. La solución se purgó con nitrógeno durante una noche para retirar el gas de cloruro de hidrógeno formado mediante la reacción de hexacloruro de tungsteno con t-butanol. Después, se añadió una solución que consiste en 18 partes en peso de nonilfenol a la solución anterior. La solución mezclada se purgó con nitrógeno durante una noche para retirar el gas de cloruro de hidrógeno formado mediante la reacción del complejo de tungsteno con nonilfenol. Después, se añadieron 14 partes en peso de acetilacetona. La solución se purgó con nitrógeno durante una noche para retirar el gas de cloruro de hidrógeno formado mediante la reacción del complejo de tungsteno con acetilacetona. La solución resultante se usó como el catalizador para la polimerización.

[Preparación de carga con tratamiento de acoplamiento de silano mediante solución (método en húmedo)]

Se añadieron 3,2 partes en peso de metanol, 0,03 partes en peso de ácido acético, 0,03 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano, 3-metacriloxi propil trimetoxi silano, a 3,2 partes en peso de agua de intercambio iónico, y después se mezclaron a temperatura ambiente durante 3 horas. Se añadieron 3 partes en peso de carga a la solución anterior, y después se mezclaron a temperatura ambiente durante 1 hora. La carga sometida a tratamiento se filtró, y después se secó al aire a temperatura ambiente durante una noche. Después, se secó la carga mediante un horno a 120 °C durante 20 min.

[Preparación de carga con tratamiento de acoplamiento de silano mediante pulverización (método en seco)]

Se añadieron 0,03 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano, 3-metacriloxi propil trimetoxi silano, a 3 partes en peso de carga mediante pulverización, y después se mezclaron a temperatura ambiente durante 1 hora.

5 En los siguientes ejemplos, las siguientes propiedades se midieron tal como se describe a continuación.

(1) La resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción se midieron mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7171.

10 (2) El coeficiente de expansión térmica (CTE) se midió mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7197.

(3) La resistencia al impacto izod con muescas se midió mediante un método que se ajusta a las normas industriales japonesas (JIS) K7110.

15 (4) La viscosidad se midió mediante viscosímetros de vibración de onda sinusoidal (fabricados por A&D Co. Ltd., viscosímetro de tipo SV) a 35 °C.

Ejemplo 1

(Preparación del Componente A)

20 Se mezcló un peso total de 1,2 partes en peso del activador en 100 partes en peso del monómero mezclado.

(Preparación del Componente B)

25 Se mezcló un peso total de 2,2 partes en peso del catalizador en 100 partes en peso del monómero mezclado.

(Preparación del Componente C)

30 Se sometió a tratamiento un peso total de 30 partes en peso de mica muscovita MC-100 (fabricada por Hayashi-Kasei Co., Ltd.) con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, y después se añadió a 70 partes en peso del monómero mezclado, y después se mezcló a temperatura ambiente durante 1 hora. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,55 Pa s a 35 °C. La MC-100 tiene un tamaño de partícula promedio de 150 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 25.

35 (Evaluación de la dispersión del Componente C)

40 La dispersión del Componente C se comprobó dejándolo en reposo durante 1 hora y después esperando para observar si había alguna masa o sedimentación evidente de la mica de no hinchamiento o de carga añadida. Si hubiera una masa o sedimentación, esta podría causar una obturación en una tubería, tanque, filtro o boquilla de inyección de la máquina de inyección, y también daría como resultado la fluctuación de la concentración de mica de no hinchamiento que se inyectó en las piezas moldeadas.

(Moldeo)

45 Se mezclaron el Componente A, Componente B y Componente C mediante un cabezal de mezclado con una relación de peso de 1:1:2 y se inyectaron en un molde. Se usó un molde para placas que tenía una longitud de 250 mm, un ancho de 250 mm y un espesor de 3 mm. La temperatura del molde fue de 90 °C sobre el lado de cavidad y de 50 °C sobre el lado de núcleo. La presión en el interior del molde se mantuvo a 0,05 MPa durante el moldeo.

50 (Evaluación)

Se observó el aspecto de la superficie de las placas moldeadas, y se presentaron los resultados en la Tabla 1.

55 Las placas moldeadas se cortaron en tamaños adecuados para medir propiedades mecánicas, tales como gravedad específica, resistencia al impacto, resistencia a la tracción, módulo de tracción, resistencia a la flexión y módulo de flexión. Las mediciones de estas propiedades mecánicas se presentan en la Tabla 1. «f» representa los datos medidos con una muestra de ensayo cortada paralela a la dirección longitudinal del molde, que es una dirección de flujo con respecto al flujo de inyección. «v» representa los datos medidos con una muestra de ensayo cortada paralela a la dirección lateral del molde, que es una dirección lateral con respecto al flujo de inyección. Si la relación de f respecto a v (f/v) o v respecto a f (v/f) es cercana a 1, se entiende que solo hay una pequeña diferencia entre las propiedades en la dirección de flujo y la dirección lateral con respecto al flujo de inyección, en otras palabras, hay una anisotropía baja.

60

Ejemplo 2

5 A excepción del cambio de carga a mica muscovita MICA-100 (fabricada por Wakita Kogyo Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,8 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La MICA-100 tiene un tamaño de partícula promedio de 75 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 35.

10 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

15 A excepción del cambio de carga a mica muscovita B-82 (fabricada por Yamaguchi Mica Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en seco descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,6 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La B-82 tiene un tamaño de partícula promedio de 180 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 100.

20 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

25 Ejemplo 4

30 A excepción del cambio de carga a mica muscovita YM-41 S (fabricada por Yamaguchi Mica Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 1,0 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La YM-41S tiene un tamaño de partícula promedio de 47 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 85.

35 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 5

40 A excepción del cambio de carga a mica muscovita MICA-100 (fabricada por Wakita Kogyo Co., Ltd.) sin un tratamiento de acoplamiento de silano, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La solución obtenida tenía una viscosidad de 1,0 Pa s a 35 °C.

45 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 6

50 A excepción del cambio de la cantidad de carga a un peso total de 40 partes en peso de mica muscovita MICA-100 (fabricada por Wakita Kogyo Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La solución obtenida tenía una viscosidad de 2 Pa s a 35 °C.

55 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

60 A excepción del no uso del Componente C, las placas moldeadas se obtuvieron a partir del Componente A y Componente B de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

A excepción del cambio de carga a mica muscovita A-21 (fabricada por Yamaguchi Mica Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 3,1 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La A-21 tiene un tamaño de partícula promedio de 22 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 70.

Se intentó el moldeo de las placas de la misma manera que el Ejemplo 1, pero no podían obtenerse placas moldeadas debido a poca reactividad. Por lo tanto, las propiedades físicas no podían medirse de la misma manera que el Ejemplo 1.

Después, la cantidad de carga se redujo a un peso total de 5 partes en peso, y la solución de mezcla del monómero de reacción y la carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,16 Pa s a 35 °C.

Las placas moldeadas se obtuvieron con la solución de mezcla que tenía la cantidad reducida de carga de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

A excepción del cambio de la carga a mica flogopita W-40H (fabricada por Repco Inc.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 2,2 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La W-40H tiene un tamaño de partícula promedio de 33 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 45.

Se intentó el moldeo de las placas de la misma manera que el Ejemplo 1, pero no podían obtenerse placas moldeadas debido a poca reactividad. Por lo tanto, las propiedades físicas no podían medirse de la misma manera que el Ejemplo 1.

Después, la cantidad de carga se redujo a un peso total de 10 partes en peso, y la solución de mezcla del monómero de reacción y la carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 2,0 Pa s a 35 °C.

Las placas moldeadas se obtuvieron con la solución de mezcla que tenía la cantidad reducida de carga de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

A excepción del cambio de la carga a mica flogopita S-150H (fabricada por Repco Inc.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,6 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, se observó una masa de la mica. La S-150H tiene un tamaño de partícula promedio de 160 micrómetros y una relación de aspecto promedio de 80.

Se intentó el moldeo de las placas de la misma manera que el Ejemplo 1, pero no podían obtenerse placas moldeadas debido a que la boquilla de inyección de la máquina de inyección estaba obturada. Por lo tanto, las propiedades físicas no podían medirse de la misma manera que el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

A excepción del cambio de la carga a mica muscovita HR-90 (fabricada por Kish Company Inc.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla de monómero de reacción y carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,5 Pa s a 35 °C. La HR-90 tiene un tamaño de partícula promedio de 720 micrómetros.

Se intentó el moldeo de las placas de la misma manera que el Ejemplo 1, pero no podían obtenerse placas moldeadas debido a que la boquilla de inyección de la máquina de inyección estaba obturada. Por lo tanto, las propiedades físicas no podían medirse de la misma manera que el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 6

5 A excepción del cambio de la cantidad de carga a un peso total de 10 partes en peso, la solución de mezcla del monómero de reacción y de la carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. La solución obtenida tenía una viscosidad de 0,22 Pa s a 35 °C.

10 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 7

15 A excepción del cambio de carga a talco PK-P (fabricado por Hayashi-Kasei Co., Ltd.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla del monómero de reacción y de la carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 3,2 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, no se observó ninguna masa ni sedimentación. El PK-P tiene un tamaño de partícula promedio de 6,5 micrómetros.

20 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 8

25 A excepción del cambio de la carga a fibra fibrosa, la wollastonita Nyglos 8 (fabricada por NYCO Minerals Inc.), que se sometió a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano mediante el método en húmedo descrito anteriormente, la solución de mezcla del monómero de reacción y de la carga se obtuvo de la misma manera que el Ejemplo 1. La solución obtenida tenía una viscosidad de 2,2 Pa s a 35 °C. Después de dejar el Componente C en reposo durante 1 hora, se observó segmentación de la wollastonita. La Nyglos 8 tiene una longitud de fibra promedio de 136 micrómetros y un diámetro de fibra promedio de 8 micrómetros.

30 Las placas moldeadas se obtuvieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Las propiedades físicas se midieron de la misma manera que el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

35 Los resultados descritos anteriormente y los datos de la Tabla 1 ilustran que un producto de resina moldeada formado de acuerdo con la presente divulgación tiene propiedades mecánicas superiores a las obtenidas usando cargas convencionales. Por tanto, está claro que se puede obtener prácticamente un producto de resina moldeada que tenga rigidez y un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE). Además, puede obtenerse un producto de resina moldeada que tenga solo una pequeña diferencia de propiedades físicas entre la dirección de flujo y la dirección lateral con respecto al flujo de inyección (es decir, baja anisotropía). Además, puede obtenerse un producto de resina moldeada que tenga una superficie perléscente sin procesamiento extra o equipos adicionales.

45 Aunque la invención se ha descrito anteriormente por medio de ejemplos y realizaciones preferidas, los expertos en la materia reconocerán que existen otras variaciones de las realizaciones anteriores. El alcance de la invención no pretende limitarse a los ejemplos y las realizaciones específicos presentados anteriormente, sino que debe determinarse por referencia a las reivindicaciones adjuntas a la misma.

Tabla 1 (parte 1)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Carga	MC-100	MICA-100	B-82	YM-41 S	MICA-100
Tipo de carga	Mica muscovita				
Tamaño de partícula promedio de carga (micrómetros)	150	75	180	47	75
Relación de aspecto promedio de carga	25	35	100	85	35
Densidad aparente de carga (g/ml)	0,25	0,26	0,23	0,17	0,26
Viscosidad de Componente C (Pa s)	0,55	0,8	0,6	1,0	1,0
Masa o segmentación de carga en el Componente C (Sí/No)	No	No	No	No	No

ES 2 642 374 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Carga	MC-100	MICA-100	B-82	YM-41 S	MICA-100
Tipo de carga	Mica muscovita				
Contenido de carga en placas moldeadas (% en peso)	15	15	15	15	15
Módulo de flexión f (GPa)	3,89	4,3	3,72	4,43	4,02
Módulo de flexión v (GPa)	3,4	4,41	3,22	4,27	3,93
v/f	0,87	1,03	0,87	0,96	0,98
Módulo de tracción f (GPa)	3,35	3,6	2,95	3,91	3,61
Módulo de tracción v (GPa)	3,34	3,29	2,8	3,69	3,37
v/f	1,00	0,91	0,95	0,94	0,93
CTE f ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5,44	4,83	5,71	5	5,08
CTE v ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5,92	5,07	6,18	5,08	5,49
f/v	0,92	0,95	0,92	0,98	0,93
Resistencia al impacto Izod con muescas f (J/m)	119	110	122	162	194
Resistencia al impacto Izod con muescas v (J/m)	100	103	103	136	165
v/f	0,84	0,94	0,84	0,84	0,85
Aspecto de la superficie de placa moldeada	Amarillo perlescente				

Tabla 1 (parte 2)

	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Carga	MC-100	Ninguna	A-21	W-40H	S-150H
Tipo de carga	Mica muscovita		Mica muscovita	Mica flogopita	Mica flogopita
Tamaño de partícula promedio de carga (micrómetros)	150		22	33	160
Relación de aspecto promedio de carga	25		70	45	80
Densidad aparente de carga (g/ml)	0,25		0,13	0,18	0,28
Viscosidad de Componente C (Pa s)	2		3,1	2,2	0,6
Masa o segmentación de carga en el Componente C (Sí/No)	No		No	No	Sí
Contenido de carga en placas moldeadas (% en peso)	20	0	5	10	15
Módulo de flexión f (GPa)	4,6	1,9	2,3	3,36	N/A
Módulo de flexión v (GPa)	4,2	1,9	2,3	3,3	N/A
v/f	0,91	1,00	1,00	0,98	N/A
Módulo de tracción f (GPa)	3,9	1,9	2,3	3,12	N/A
Módulo de tracción v (GPa)	3,4	1,9	2,2	3	N/A
v/f	0,87	1,00	0,96	0,96	N/A
CTE f ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5,4	8,8	7,1	6,1	N/A
CTE v ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5,0	8,8	7,5	6,6	N/A
f/v	0,93	1,00	1,06	1,08	N/A
Resistencia al impacto Izod con muescas f (J/m)	120	450	132	146	N/A
Resistencia al impacto Izod con muescas v (J/m)	103	450	143	130	N/A
v/f	0,86	1,00	1,08	0,89	N/A
Aspecto de la superficie de placa moldeada	Amarillo perlescente	Amarillo perlescente	Amarillo perlescente	Amarillo perlescente	N/A

ES 2 642 374 T3

Tabla 1 (parte 3)

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Carga	HR-90	MICA-100	PK-P	Nyglos 8
Tipo de carga	Mica flogopita	Mica muscovita	Talco	Wollastonita
Tamaño de partícula promedio de carga (micrómetros)	720	75	6,5	136
Relación de aspecto promedio de carga		35		
Densidad aparente de carga (g/ml)	0,56	0,26	0,42	0,3
Viscosidad de Componente C (Pa s)	0,5	0,22	1,4	2,2
Masa o segmentación de carga en el Componente C (Sí/No)	Sí	No	No	Sí
Contenido de carga en placas moldeadas (% en peso)	15	5	15	15
Módulo de flexión f (GPa)	N/A	2,52	2,69	3,34
Módulo de flexión v (GPa)	N/A	2,6	2,72	2,44
v/f	N/A	1,03	1,01	0,73
Módulo de tracción f (GPa)	N/A	2,37	2,52	3,2
Módulo de tracción v (GPa)	N/A	2,35	2,45	2,61
v/f	N/A	0,99	0,97	0,82
CTE f ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	N/A	6,78	6,81	7,62
CTE v ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	N/A	6,71	6,36	4,74
f/v	N/A	1,01	0,93	0,62
Resistencia al impacto Izod con muescas f (J/m)	N/A	160	150	57
Resistencia al impacto Izod con muescas v (J/m)	N/A	176	147	48
v/f	N/A	1,10	0,98	0,84
Aspecto de la superficie de placa moldeada	N/A	Amarillo perlescente	Amarillo suave sólido	Amarillo suave sólido

REIVINDICACIONES

1. Un componente de resina de moldeo líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección de reacción, comprendiendo el componente de resina de moldeo líquida:
 - 5 un monómero de reacción de resina líquida que comprende cicloolefina polimerizable de metátesis; y mica de no hinchamiento, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.
2. Un componente de resina de moldeo líquida según la reivindicación 1, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 40 micrómetros a 200 micrómetros y pueden tener una relación de aspecto promedio en un intervalo de 10 a 200.
3. Un componente de resina de moldeo líquida según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente uno de (i) un componente de activador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis, y (ii) un componente de catalizador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis, en el que el componente de activador puede incluir un compuesto de alquil aluminio y el componente de catalizador puede incluir al menos uno de un compuesto de tungsteno y un compuesto de molibdeno.
4. Un componente de resina de moldeo líquida según la reivindicación 1, en el que las micas de no hinchamiento son todas el mismo tipo de mica de no hinchamiento.
5. Un componente de resina de moldeo líquida según la reivindicación 1, en el que las micas de no hinchamiento tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,14 g/ml a 0,25 g/ml, y pueden tener un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 40 micrómetros a 300 micrómetros y pueden tener una relación de aspecto promedio en un intervalo de 20 a 120.
6. Un componente de resina de moldeo líquida según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que la mica de no hinchamiento comprende al menos una de muscovita o flogopita.
7. Un sistema de componente de resina líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección de reacción, comprendiendo dicho sistema de componente una pluralidad de componentes de resina líquida, en el que cada uno de los componentes de resina líquida incluye un monómero de reacción que comprende cicloolefina polimerizable de metátesis, en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un componente de catalizador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis y al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un componente activador de un sistema de catalizador de polimerización de metátesis, y en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye micas de no hinchamiento que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 35 micrómetros m a 500 micrómetros y que tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.
8. Un sistema de componente de resina de líquida según la reivindicación 7, en el que las micas de no hinchamiento tienen una relación de aspecto promedio en un intervalo de 10 a 200 y en el que las micas de no hinchamiento pueden estar presentes en una cantidad tal que las micas de no hinchamiento constituyen de 6 a 50 partes en peso de la resina líquida total.
9. Un sistema de componente de resina de líquida según la reivindicación 7, en el que el activador incluye un compuesto de alquil aluminio y el catalizador incluye al menos uno de un compuesto de tungsteno y un compuesto de molibdeno.
10. Un método de preparación de un componente de resina líquida para su uso en un proceso de moldeo por inyección, comprendiendo dicho método las etapas de:
 - 55 proporcionar un monómero de reacción de resina líquida, en el que el monómero de reacción es cicloolefina polimerizable de metátesis; y añadir mica de no hinchamiento al monómero de reacción de resina líquida, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.
11. Un método según la reivindicación 10, en el que las micas de no hinchamiento tienen una relación de aspecto promedio en un intervalo de 10 a 200 y en el que las micas de no hinchamiento pueden estar presentes en una cantidad tal que las micas de no hinchamiento constituyen de 6 a 50 partes en peso de la resina líquida total.
12. Un método según la reivindicación 11, en el que la mica de no hinchamiento comprende al menos una de muscovita o flogopita.

13. Un método de preparación de un producto de resina de moldeado, que comprende las etapas de:

5 proporcionar una pluralidad de componentes de resina líquida que incluyen cada uno un monómero de reacción que es cicloolefina polimerizable por metátesis, en el que el monómero de reacción en cada uno de la pluralidad de componentes de resina líquida es el mismo monómero de reacción, en el que al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un catalizador de metátesis pero no un activador, al menos uno de los componentes de resina líquida incluye un activador de metátesis pero no un catalizador de metátesis, y al menos uno de los componentes de resina líquida incluye mica de no hinchamiento; mezclar los componentes de resina líquida; e
10 inyectar los componentes de resina líquida mezclados en un molde a una temperatura predeterminada, en el que las micas de no hinchamiento tienen un tamaño de partícula promedio en un intervalo de 35 micrómetros a 500 micrómetros y tienen una densidad aparente en un intervalo de 0,10 g/ml a 0,27 g/ml.

14. Un método según la reivindicación 13, en el que el monómero de reacción es cicloolefina polimerizable por metátesis, y las micas de no hinchamiento tienen una relación de aspecto promedio en un intervalo de 10 a 200, y en el que las micas de no hinchamiento pueden estar presentes en una cantidad tal que las micas constituyen de 6 a 50 partes en peso de la resina líquida total.

15. Un método según la reivindicación 14, en el que la mica de no hinchamiento comprende al menos una de muscovita o flogopita.
20

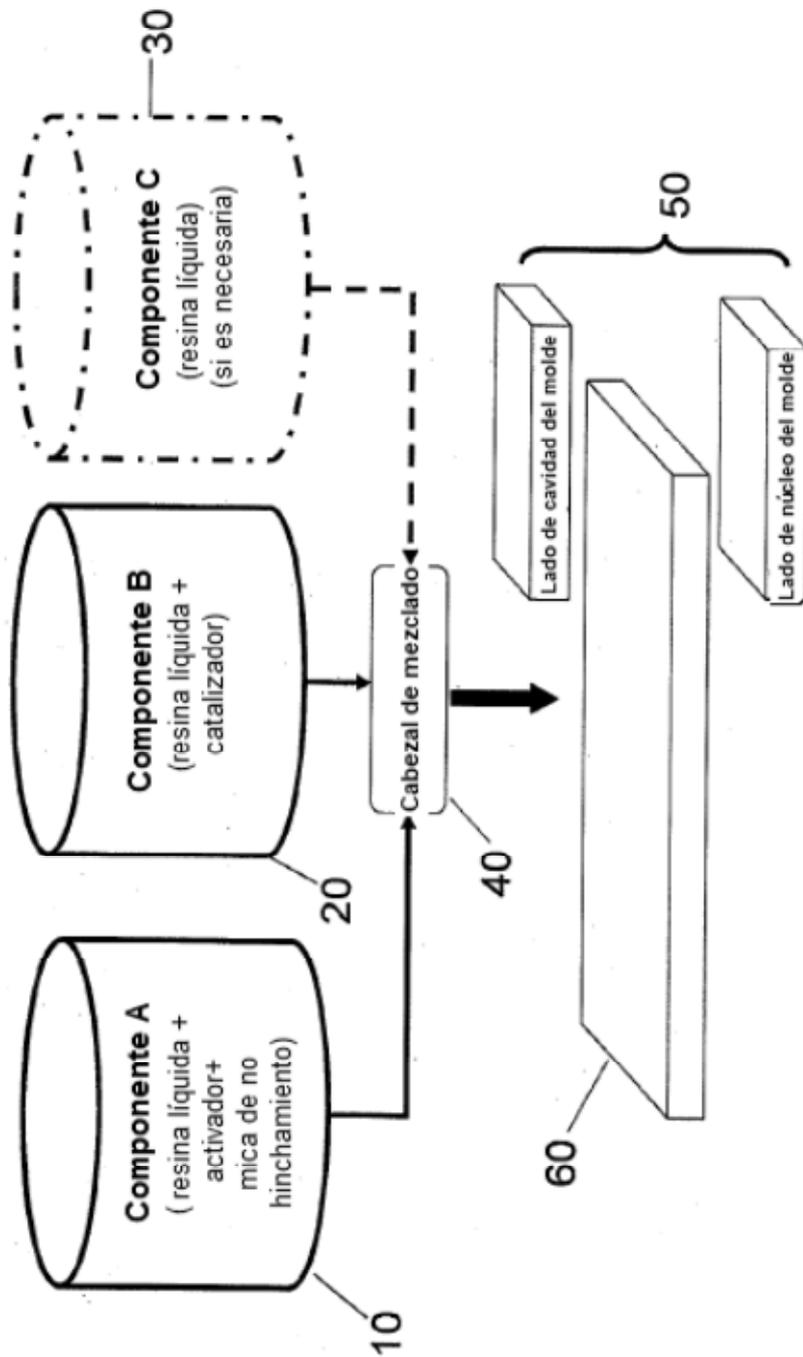


Figura 1

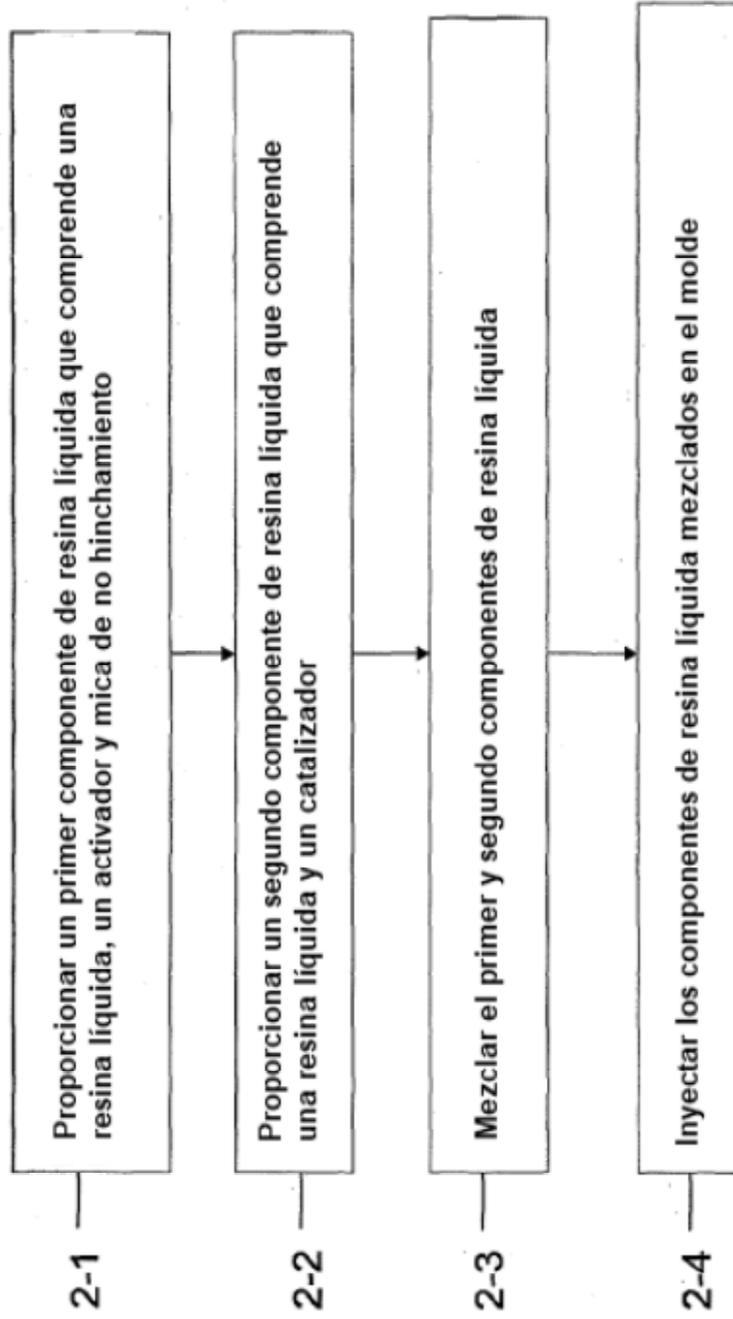


Figura 2