

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 557**

51 Int. Cl.:

C03B 19/10 (2006.01)

C08K 7/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2011 PCT/US2011/050648**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12033810**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2011 E 11824050 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2614039**

54 Título: **Burbujas de vidrio, materiales compuestos a partir de las mismas y método de fabricación de burbujas de vidrio**

30 Prioridad:

08.09.2010 US 380770 P

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

13.06.2019

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center, P.O.Box 33427
St. Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**AMOS, STEPHEN E.;
HUNTER, ROBERT W.;
ISRAELSON, RONALD J.;
TAKEISHI, TOWAKO;
WILLIAMS, MARK J. y
YAMABE, TAKUJIRO**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 716 557 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

Burbujas de vidrio, materiales compuestos a partir de las mismas y método de fabricación de burbujas de vidrio

5 Antecedentes

El documento 2006/0122049 A1 describe un método para fabricar microburbujas de vidrio y materia prima. El documento WO 2005/092961 A2 describe un material compuesto termoplástico reforzado con fibra rellena.

10 Las burbujas de vidrio que tienen un diámetro promedio inferior a aproximadamente 500 micrómetros, también conocidas comúnmente como "microburbujas de vidrio", "microesferas de vidrio huecas" o "glóbulos de vidrio huecos" se usan ampliamente en la industria, por ejemplo, como aditivos para compuestos poliméricos. En muchas industrias, las burbujas de vidrio sirven, por ejemplo, para reducir el peso y mejorar el procesamiento, la estabilidad dimensional y las propiedades de flujo de un compuesto polimérico. Generalmente, es deseable que las burbujas de vidrio sean
15 fuertes para evitar que se aplasten o rompan durante el procesamiento del compuesto polimérico, tal como mediante pulverización a alta presión, amasado, extrusión, pultrusión, sinterización o moldeo (p. ej., moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, roto-moldeo, termoformado y moldeo por compresión e inyección).

20 Se han descrito algunos procesos para lograr burbujas de vidrio de alta resistencia. Sin embargo, al menos debido a su gran utilidad, siguen siendo deseables nuevas burbujas de vidrio de alta resistencia.

Resumen

25 La presente descripción proporciona burbujas de vidrio con resistencia inesperadamente alta para su densidad y tamaño. Por ejemplo, la pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una mayor resistencia que lo esperado para su densidad. De forma similar, la pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una densidad inferior de la que normalmente se esperaría dada su resistencia. Dado que la burbuja de vidrio de menor densidad que puede resistir en una aplicación particular, de forma típica seleccionada para su uso en esa aplicación, las burbujas de vidrio descritas en la presente memoria son útiles, por ejemplo, para
30 proporcionar materiales compuestos poliméricos rellenos de burbujas de vidrio de densidad relativamente baja, rentables, manteniendo las propiedades físicas del polímero. La pluralidad de partículas según la presente descripción puede prepararse, por ejemplo, utilizando un método de clasificación contrario a la intuición que elimina las burbujas más pequeñas, por lo general, más fuertes, de una distribución de burbujas de vidrio.

35 En un aspecto, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad real promedio de hasta aproximadamente 0,55 gramos por centímetro cúbico y una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es, al menos, de aproximadamente 100 megapascales. En algunas realizaciones, la primera
40 pluralidad de burbujas de vidrio es una fracción graduada que puede prepararse clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor número de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. En algunas realizaciones, la distribución de tamaño además comprende hasta el cuarenta por ciento en número de las burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros. En algunas realizaciones, la distribución de tamaño además comprende hasta el veinte
45 por ciento en número de las burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para fabricar una fracción graduada de burbujas de vidrio, comprendiendo el método:
50 proporcionar una segunda pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una segunda distribución de tamaño que comprende un tamaño medio, un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, y un número de burbujas de vidrio mayor de al menos 40 micrómetros de tamaño;
eliminar, al menos, una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño;
eliminar, al menos, una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño,
55 en donde, después de eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño y eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, queda una primera pluralidad de burbujas de vidrio como la fracción graduada de burbujas de vidrio, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño que es menor que el número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio, y en donde se cumple una de las siguientes condiciones:
60 la primera pluralidad de burbujas de vidrio y la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tienen densidades equivalentes, pero la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una resistencia mayor que la segunda pluralidad de burbujas de vidrio;
la primera pluralidad de burbujas de vidrio y la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tienen resistencias equivalentes, pero la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una densidad menor que la segunda pluralidad
65 de burbujas de vidrio; o

la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una densidad menor y una mayor resistencia que la segunda pluralidad de burbujas de vidrio.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un material compuesto que comprende un polímero y una primera pluralidad de burbujas de vidrio según y/o preparada según los aspectos anteriores.

10 En esta solicitud, los términos como “un(os)”, “el” y “los” no hacen únicamente referencia a una entidad individual, sino que también incluyen la clase general de la que se puede utilizar un ejemplo específico con fines ilustrativos. Los términos “un(os)”, “el” y “los” se utilizan indistintamente con el término “al menos uno”. Las frases “al menos uno de” y “comprende al menos uno de” seguida de una lista hace referencia a cualquiera de los elementos de la lista y a cualquier combinación de dos o más elementos de la lista. Todos los intervalos numéricos incluyen sus extremos y valores no integrales entre los extremos salvo que se indique lo contrario.

15 Los términos “primero” y “segundo” se usan en esta descripción simplemente como una cuestión de conveniencia en la descripción de una o más de las realizaciones. Se entenderá que, a menos que se indique lo contrario, dichos términos se utilizan solo en su sentido relativo.

20 El término “pluralidad” se refiere a más de uno. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio descritas en la presente memoria comprende al menos 2, 10, 100 o 1000 de dichas burbujas.

El término “densidad real promedio” es el cociente obtenido de dividir la masa de una muestra de burbujas de vidrio por el volumen verdadero de esa masa de burbujas de vidrio medido mediante un picnómetro de gases. El “volumen verdadero” es el volumen total máximo de las burbujas de vidrio, no el volumen aparente.

25 El resumen anterior de la presente descripción no está previsto que describa cada realización descrita o cada implementación de la presente descripción. La descripción que se ofrece a continuación muestra de un modo más concreto las realizaciones ilustrativas. Por lo tanto, se entiende que la siguiente descripción no debe leerse de un modo que limite indebidamente el alcance de esta descripción.

30 Descripción detallada

La presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad real promedio de hasta aproximadamente 0,55 gramos por centímetro cúbico y una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es al menos de aproximadamente 100 megapascuales. Por lo general, la primera pluralidad de burbujas de vidrio no se considera una parte de burbujas de vidrio con propiedades volumétricas fuera de estos intervalos. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio consiste esencialmente en una pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad real promedio de hasta aproximadamente 0,55 gramos por centímetro cúbico y una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es de al menos aproximadamente 100 megapascuales. “Que consiste esencialmente en” puede significar, por ejemplo, que la primera pluralidad de burbujas de vidrio no contiene otras burbujas que cambian su densidad real promedio, tamaño medio, o resistencia al colapso de los valores indicados en más de aproximadamente un uno por ciento y un cinco por ciento, respectivamente.

La primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una densidad real promedio de hasta aproximadamente 0,55 gramos por centímetro cúbico (g/cc). “Aproximadamente 0,55 g/cc” significa 0,55 g/cc \pm uno por ciento. En algunas de estas realizaciones, la densidad real promedio es de hasta 0,54, 0,53, 0,52, 0,51, 0,50, 0,49, 0,48, 0,47, 0,46, 0,45, 0,44, 0,43, 0,42, 0,40 o 0,40 g/cc. La densidad real promedio de la primera pluralidad de burbujas de vidrio descritas en la presente memoria es generalmente de al menos 0,30, 0,35 o 0,38 g/cc. Por ejemplo, la densidad real promedio de la primera pluralidad de burbujas de vidrio descritas en la presente memoria puede estar en un intervalo de 0,30 g/cc a 0,55 g/cc, de 0,35 g/cc a 0,55 g/cc, de 0,38 g/cc a 0,55 g/cc, de 0,30 g/cc a 0,50 g/cc, de 0,35 g/cc a 0,50 g/cc, de 0,38 g/cc a 0,50 g/cc, de 0,30 g/cc a 0,45 g/cc, de 0,35 g/cc a 0,45 g/cc o de 0,38 g/cc a 0,45 g/cc. A los efectos de esta descripción, la densidad real promedio se mide utilizando un picnómetro según el método D2840-69 de la ASTM “Densidad verdadera media de partículas de microesferas huecas”. El picnómetro puede obtenerse, por ejemplo, con la denominación comercial “Accupyc 1330 Pycnometer” de Micromeritics, Norcross, Georgia. La densidad real promedio puede medirse, de forma típica, con una precisión de 0,001 g/cc. Por tanto, cada uno de los valores de densidad proporcionados anteriormente pueden ser \pm uno por ciento.

La primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros. En la medición del tamaño “aproximadamente” un tamaño determinado puede incluir un valor \pm uno por ciento. El tamaño medio en volumen de las burbujas de vidrio puede estar, por ejemplo, en un intervalo de 15 a 35 micrómetros (en algunas realizaciones de 16 a 40 micrómetros, de 16 a 30 micrómetros, de 16 a 25 micrómetros, de 15 a 30 micrómetros, de 15 a 25 micrómetros, o incluso de 20 a 35 micrómetros). El tamaño medio también se

denomina tamaño D50, donde 50 por ciento en volumen de las burbujas de vidrio en la distribución son menores que el tamaño indicado. En algunas realizaciones, hasta 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, o 5 por ciento en número de la primera pluralidad de burbujas de vidrio tienen un tamaño hasta diez (en algunas realizaciones, hasta 11, 12, 13, 14 o 15) micrómetros. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio descrita en la presente memoria tiene un tamaño distribuido de 20 a 45, de 20 a 38 o de 20 a 32 micrómetros. En la presente memoria, el término tamaño se considera equivalente al diámetro y la altura de las burbujas de vidrio. A los efectos de la presente descripción, el tamaño medio en volumen se determina mediante difracción de luz láser dispersando las burbujas de vidrio en agua desionizada desaireada. Los analizadores de tamaños de partículas por difracción de luz láser se comercializan, por ejemplo, con la denominación comercial "SATURN DIGISIZER" por Micromeritics. Para los fines de la presente descripción, el porcentaje de burbujas de vidrio en número se determina mediante análisis de imagen con un microscopio electrónico de barrido según el método de ensayo descrito en los ejemplos, a continuación.

La distribución de tamaño de la primera pluralidad de burbujas de vidrio y/o la segunda pluralidad de burbujas de vidrio puede ser gaussiana, normal, o no normal. Las distribuciones no normales pueden ser unimodales o multimodales (p. ej., bimodales).

Para la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción, una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es al menos aproximadamente 100 (en algunas realizaciones, al menos aproximadamente 110, 120, 130 o 140) megapascuales (MPa). "Aproximadamente 100 MPa" significa 100 MPa ± cinco por ciento. En algunas realizaciones, una presión hidrostática a la que colapsa el veinte por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es al menos 100, 110 o 120 MPa. En algunas realizaciones, una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento o el veinte por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio, es de hasta 210 (en algunas realizaciones, de hasta 190, 170 o 160) MPa. La presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio puede estar en un intervalo de 100 a 210 MPa, de 100 a 190 MPa, de 110 a 210 MPa, o de 110 a 190 MPa. La presión hidrostática a la que colapsa el veinte por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio puede estar en un intervalo de 100 a 210 MPa, de 110 a 210 MPa, de 110 a 170 MPa, o de 110 a 190 MPa. Para los fines de la presente descripción, la resistencia al colapso de las burbujas de vidrio se mide en una dispersión de las burbujas de vidrio en glicerol utilizando la norma ASTM D3102-72 "Resistencia hidrostática al colapso de microesferas de vidrio huecas"; con la excepción de que el tamaño de la muestra (en gramos) es igual a 10 veces la densidad de las burbujas de vidrio. Se proporcionan más detalles en los ejemplos, a continuación. La resistencia al colapso puede medirse, de forma típica, con una precisión de ± aproximadamente cinco por ciento. Por tanto, cada uno de los valores de resistencia al colapso proporcionados anteriormente pueden ser ± cinco por ciento.

La primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción se prepara, de forma típica, clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor número de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. En otras palabras, la clasificación de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio implica de forma típica eliminar al menos algunas burbujas pequeñas para disminuir el número de burbujas con un tamaño inferior a un umbral seleccionado (p. ej., 15, 14, 13, 12, 11 o 10 micrómetros). En algunas de estas realizaciones, la segunda pluralidad de burbujas de vidrio además tiene un número mayor de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la primera pluralidad de burbujas de vidrio, y la clasificación incluye, además, la eliminación de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio.

Es inesperado que una pluralidad de burbujas de vidrio, que tienen una densidad real promedio de hasta 0,55 g/cc y un tamaño medio en volumen en un intervalo de 15 a 40 micrómetros, tendría una resistencia al aplastamiento, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la pluralidad de burbujas de vidrio es al menos 100 megapascuales. Además, es inesperado que una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción pueda obtenerse, en algunas realizaciones, clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor porcentaje de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio.

En teoría, la resistencia al colapso de una burbuja de vidrio individual (o una muestra monodispersa de burbujas de vidrio) debería ser la dada por una fórmula concebida por M. Krenzke y R. A. M. de Charles ("Elastic Buckling Strength of Spherical Glass Shells," David Taylor Model Basin Report N.º 1759, septiembre 1963),

$$\text{Resistencia teórica al colapso} = \frac{0,8E (h/r)^2}{\sqrt{1-\nu^2}}$$

donde "E" es el módulo de Young para el vidrio de las burbujas, "h" es el espesor de la pared de las burbujas, "r" es el radio de la burbuja, y "ν" es la relación de Poisson para el vidrio. La ecuación sugiere que dos factores, entre otros, que influyen en la resistencia teórica aproximada de una burbuja esférica de vidrio son el espesor de la pared, que se refiere a la densidad y el radio promedio. De forma típica, siendo iguales otros factores, se cree que la resistencia teórica al

colapso de las burbujas de vidrio aumenta con el aumento de la densidad y la disminución del tamaño. Sin embargo, el tamaño y la densidad solos no son predictivos de la resistencia al colapso de una burbuja de vidrio.

5 Algunas técnicas han sugerido la conveniencia de burbujas más pequeñas, por ejemplo, para una alta resistencia. Véanse, p. ej., las patentes US- 6.531.222 (Hansson y col.) y las publicaciones de las solicitudes de patente estadounidense N.º 2007/0104943 (D'Souza y col.). Al contrario que en esta propuesta, la pluralidad de partículas según la presente descripción tienen un porcentaje relativamente bajo (p. ej., de hasta 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 o 10 por ciento) con un tamaño relativamente pequeño (de hasta 10, 11, 12, 13, 14 o 15 micrómetros). En realizaciones en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio se prepara clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor número de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio y, en algunas realizaciones, puede obtenerse un mayor número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la primera pluralidad de burbujas de vidrio, generalmente puede obtenerse uno cualquiera de los siguientes efectos. En primer lugar, la densidad puede permanecer igual a la vez que aumenta la resistencia al colapso. En segundo lugar, la resistencia al colapso puede permanecer igual a la vez que disminuye la densidad o, en tercer lugar, la resistencia al colapso puede aumentar a la vez que se reduce la densidad. Como se muestra en los ejemplos, a continuación, cuando se eliminan tanto las burbujas grandes como las burbujas pequeñas de una distribución de burbujas de vidrio, las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 tienen una relación de resistencia a densidad mejorada cambiando la distribución de tamaño de partículas a una región que tiene menor densidad pero resistencia equivalente a la distribución del tamaño de partículas original. Por otro lado, las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 también tienen una relación de resistencia a densidad mejorada cambiando la distribución del tamaño de partículas a una región que tiene mayor resistencia, pero la misma densidad que la distribución original. Se considera contrario a la intuición que la eliminación de una parte de las burbujas pequeñas de una segunda pluralidad de burbujas de vidrio conservará o incluso mejorará la resistencia cuando se considera que dichas burbujas pequeñas son las más fuertes en la distribución.

25 Además, se conocen burbujas de vidrio comerciales, formadas térmicamente, que consiguen un máximo empírico entre 20 y 37 por ciento de valor teórico calculado de resistencia a causa de los defectos en la pared de las burbujas, por ejemplo. Para los fines de la presente discusión, se toma un 37 por ciento como el mejor caso empírico máximo. Sorprendentemente, la pluralidad de partículas según la presente descripción excede, de forma típica, el mejor caso empírico máximo sin cambiar la composición o el proceso de formación térmica de las burbujas de vidrio. Por ejemplo, para una burbuja de vidrio con una densidad de 0,42 g/cc, 37 % de la resistencia máxima teórica es de aproximadamente 84 MPa. Para una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción, la eliminación de burbujas de vidrio pequeñas y grandes de una segunda pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad de 0,42 g/cc y una resistencia al colapso medida de 79 MPa proporcionó una primera pluralidad de burbujas de vidrio que tenían una densidad de 0,42 g/cc y una resistencia al colapso superior a 100 MPa, que excede el mejor caso teórico máximo (véanse las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2, a continuación). Puesto que la primera pluralidad de burbujas de vidrio era una fracción de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio, la composición y el proceso para formar las burbujas de vidrio eran necesariamente iguales.

40 Las burbujas de vidrio según y/o útiles para practicar la presente descripción se pueden fabricar mediante técnicas conocidas en la técnica (véanse, p. ej., las patentes US- 2.978.340 (Veatch y col.); US-3.030.215 (Veatch y col.); US-3.129.086 (Veatch y col.); y US-3.230.064 (Veatch y col.); US-3.365.315 (Beck y col.); US-4.391.646 (Howell); y US-4.767.726 (Marshall)); y la publicación de la solicitud de patente estadounidense N.º 2006/0122049 (Marshall y col.). Las técnicas para preparar burbujas de vidrio de forma típica incluyen calentar una frita molida, comúnmente denominada "alimentación", que contiene un agente de soplado (p. ej., azufre o un compuesto de oxígeno y azufre). El producto resultante (es decir, el "producto en bruto") obtenido de la etapa de calentamiento contiene, de forma típica, una mezcla de burbujas de vidrio, burbujas de vidrio rotas, y glóbulos de vidrio sólidos, siendo el resultado, generalmente, los glóbulos de vidrio sólidos, de partículas de frita molida que no forman burbujas de vidrio por cualquier motivo. La frita molida de forma típica tiene un intervalo de tamaños de partícula que influye en la distribución de tamaño del producto en bruto. Durante el calentamiento, las partículas más grandes tienden a formar burbujas de vidrio que son más frágiles que la media, mientras que las partículas más pequeñas tienden a aumentar la densidad de la distribución de burbujas de vidrio. Cuando se preparan burbujas de vidrio moliendo una frita y calentando las partículas resultantes, la cantidad de azufre en las partículas de vidrio (es decir, en la alimentación) y la cantidad y duración del calentamiento al que se exponen las partículas (p. ej., la velocidad a la que las partículas se alimentan a través de una llama) pueden ajustarse, de forma típica, para ajustar la densidad de las burbujas de vidrio. Cantidades menores de azufre en la alimentación y velocidades de calentamiento más rápidas producen burbujas de mayor densidad como se describe en las patentes US-4.391.646 (Howell) y US-4.767.726 (Marshall). Además, la molienda de la frita en tamaños más pequeños puede llevar a burbujas de vidrio más pequeñas, de mayor densidad.

60 Aunque la frita y/o la alimentación pueden tener cualquier composición que sea capaz de formar un vidrio, de forma típica, sobre una base de peso total, la frita comprende de 50 a 90 por ciento de SiO₂, de 2 a 20 por ciento de óxido de metal alcalino, de 1 a 30 por ciento de B₂O₃, 0,005-0,5 por ciento de azufre (por ejemplo, como azufre elemental, sulfato o sulfito), de 0 a 25 por ciento de óxidos de metal divalente (por ejemplo, de CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO o PbO), de 0 a 10 por ciento de óxidos de metal tetravalente distinto de SiO₂ (por ejemplo, TiO₂, MnO₂, o ZrO₂), de 0 a 20 por ciento de óxidos de metal trivalente (por ejemplo, Al₂O₃, Fe₂O₃, o Sb₂O₃), de 0 a 10 por

ciento de óxidos de átomos pentavalentes (por ejemplo, P_2O_5 o V_2O_5), y de 0 a 5 por ciento de flúor (como fluoruro) que pueden actuar como fundente para facilitar la fusión de la composición de vidrio. Los ingredientes adicionales son útiles en las composiciones de frita y pueden incluirse en la frita, por ejemplo, para contribuir a las propiedades o características particulares (por ejemplo, dureza o color) a las burbujas de vidrio resultantes.

En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una composición de vidrio que comprende más óxido de metal alcalinotérreo que el óxido de metal alcalino. En algunas de estas realizaciones, la relación en peso de óxido de metal alcalinotérreo a óxido de metal alcalino está en un intervalo de 1,2:1 a 3:1. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene una composición de vidrio que comprende B_2O_3 en un intervalo de 2 por ciento a 6 por ciento basado en el peso total de las burbujas de vidrio. En algunas realizaciones, las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende hasta 5 por ciento en peso de Al_2O_3 , basado en el peso total de las burbujas de vidrio. En algunas realizaciones, la composición de vidrio está prácticamente exenta de Al_2O_3 . "Prácticamente exenta de Al_2O_3 " puede suponer hasta 5, 4, 3, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,25 o 0,1 por ciento en peso de Al_2O_3 . Las composiciones de vidrio que están "prácticamente exentas de Al_2O_3 " también incluyen composiciones de vidrio que no tienen Al_2O_3 . Las burbujas de vidrio según la presente descripción pueden tener, en algunas realizaciones, una composición química en donde al menos 90 %, 94 %, o incluso al menos 97 % del vidrio comprenda al menos 67 % de SiO_2 , (p. ej., un intervalo de 70 % a 80 % de SiO_2), un intervalo de 8 % a 15 % de óxido de metal alcalinotérreo (p. ej., CaO), un intervalo de 3 % a 8 % de óxido de metal alcalino (p. ej., Na_2O), un intervalo de 2 % a 6 % de B_2O_3 , y un intervalo de 0,125 % a 1,5 % de SO_3 .

Las burbujas de vidrio útiles para la realización práctica de la presente descripción (en algunas realizaciones, la segunda pluralidad de burbujas de vidrio) se pueden obtener comercialmente e incluyen aquellas preparadas por medio de secado por pulverización y comercializadas por Potters Industries, Valley Forge, PA, (una filial de PQ Corporation) con las denominaciones comerciales "SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES" (p. ej., las calidades 110P8 y 60P18) y las burbujas de vidrio comercializadas por 3M Company, St. Paul, MN, con la denominación comercial "3M GLASS BUBBLES" (p. ej., las calidades S60, S60HS, iM30K, S38HS, S38XHS, K42HS, K46, y H50/10000). En algunas realizaciones, las burbujas de vidrio útiles para la realización práctica de la presente descripción (p. ej., la segunda pluralidad de burbujas de vidrio) se pueden seleccionar para que tengan una resistencia al aplastamiento de al menos aproximadamente 28, 34, 41, 48, o 55 MPa para 90 % de supervivencia.

La primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción puede prepararse, por ejemplo, clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, por ejemplo, que tiene una distribución de tamaño que comprende un mayor número de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros y, en algunas realizaciones, un mayor número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. Los aparatos adecuados ilustrativos para clasificar las burbujas de vidrio incluyen tamices vibratorios (p. ej., tamices), clasificadores neumáticos, clasificadores húmedos (p. ej., clasificadores de lavado en húmedo), clasificadores de filtros de tela, clasificadores de sedimentación, clasificadores centrífugos, clasificadores electrostáticos, y combinaciones de los mismos. Los tamices adecuados ilustrativos incluyen tamices que tienen una designación de malla 200 (74 micrómetros) a al menos malla 635 (20 micrómetros) según la designación ASTM: E1 1-04 titulada "Especificación normalizada para tela metálica y tamices para fines de ensayo". Dichos tamices pueden obtenerse de proveedores comerciales tales como, por ejemplo, Newark Wire Cloth Company, de Newark, Nueva Jersey. Los clasificadores neumáticos adecuados ilustrativos incluyen clasificadores gravitacionales, clasificadores inerciales y clasificadores centrífugos. Los clasificadores neumáticos están fácilmente disponibles de fuentes comerciales, por ejemplo, disponibles de Hosokawa Micron Powder Systems con las denominaciones comerciales "MICRON SEPARATOR", "ALPINE MODEL 100 MZR", "ALPINE TURBOPLEX ATP", "ALPINE STRATOPLEX ASP" o "ALPINE VENTOPLEX"; o de Sepor, Inc., Wilmington, California con la denominación comercial "GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR".

El método y aparato de clasificación pueden seleccionarse de tal manera que la primera pluralidad de burbujas de vidrio se distribuya de 1 a 45, de 1 a 38, o de 1 a 32 micrómetros. En algunas realizaciones de los métodos descritos en la presente memoria, eliminar al menos una parte de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño comprende recoger burbujas de vidrio que pasaron a través de un tamiz de 32 micrómetros. En algunas realizaciones, eliminar al menos una parte de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño comprende recoger burbujas de vidrio que quedaron retenidas en un tamiz de 20 micrómetros.

La segunda pluralidad de burbujas de vidrio, de forma típica, comprende un mayor número de burbujas con un tamaño de 10 (en algunas realizaciones, 11, 12, 13, 14 o 15) micrómetros y menor que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. Por ejemplo, la segunda pluralidad de burbujas de vidrio puede comprender al menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 por ciento de burbujas con un tamaño de hasta 10, 11, 12, 13, 14 o 15 micrómetros. En algunas realizaciones, la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene también una distribución de tamaño con un número mayor de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. La segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene una distribución de tamaño con un tamaño medio mayor o menor en volumen que la primera pluralidad de burbujas de vidrio. Por ejemplo, la segunda pluralidad de burbujas de vidrio puede tener un tamaño medio en volumen en un intervalo de 14 a 45, (en algunas realizaciones de 15 a 40 micrómetros, de 20 a 45 micrómetros, o de 20 a 40 micrómetros).

En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio es una fracción graduada de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio de hasta 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30 o 25 por ciento en peso de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio es una fracción graduada de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio de al menos 15, 20, 25, 30 o 35 por ciento en peso de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio. Puede ser deseable, por ejemplo, elegir una segunda pluralidad de burbujas de vidrio con un alto porcentaje de burbujas con un tamaño medio en un intervalo de 15 a 40 micrómetros.

La presente descripción proporciona materiales compuestos que comprenden un polímero y una primera pluralidad de burbujas de vidrio según y/o preparadas según la presente descripción. El polímero puede ser un polímero termoplástico o termoestable, y el material compuesto puede contener una mezcla de polímeros. Los polímeros adecuados para el material compuesto pueden ser seleccionados por el experto en la técnica, dependiendo al menos parcialmente de la aplicación deseada.

En algunas realizaciones, el polímero en el material compuesto descrito en la presente memoria es un termoplástico. Los termoplásticos ilustrativos incluyen poliolefinas (p. ej., polipropileno, polietileno y copolímeros de poliolefina tales como etileno-buteno, etileno-octeno y alcohol etilen vinílico); poliolefinas fluoradas (p. ej., politetrafluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (FEP), resina de polímero de perfluoroalcoxi (PFA), policlorotrifluoroetileno (pCTFE), copolímeros de etileno y clorotrifluoroetileno (pECTFE), y copolímeros de etileno y tetrafluoroetileno (PETFE)); poliamidas; poliamida imida; poliéter imida; resinas de poliéter cetona; poliestirenos; copolímeros de poliestireno (p. ej., poliestireno de alto impacto, copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)); poliacrilatos; polimetacrilatos; poliéster; policloruro de vinilo (PVC); polímeros de cristal líquido (LCP); sulfuros de polifenileno (PPS); polisulfonas; poliacetales; policarbonatos; óxidos de polifenileno; y mezclas de dos o más de dichas resinas. En algunas realizaciones, el polímero en el material compuesto es un termoplástico que comprende al menos uno de polipropileno o polietileno (p. ej., high density polyethylene (polietileno de alta densidad - HDPE), low density polyethylene (polietileno de baja densidad - LDPE), linear low density polyethylene (polietileno lineal de baja densidad - LLDPE), polipropileno (PP) y copolímeros de poliolefina (p. ej., copolímeros de propileno y etileno). En algunas de estas realizaciones, el termoplástico es polipropileno (p. ej., high density polyethylene (polietileno de alta densidad - HDPE), low density polyethylene (polietileno de baja densidad - LDPE) y linear low density polyethylene (polietileno lineal de baja densidad - LLDPE)). En algunas realizaciones, el termoplástico es elastomérico.

En algunas realizaciones, el polímero en el material compuesto descrito en la presente memoria es un termoestable. Ejemplos de termoestables incluyen epoxi, poliéster, poliuretano, poliurea, silicona, polisulfuro y fenólico. En algunas realizaciones, el polímero en el material compuesto es un termoestable seleccionado del grupo que consiste en epoxi, poliuretano, silicona y poliéster. En algunas realizaciones, el termoestable es elastomérico.

En algunas realizaciones, el polímero en el material compuesto descrito en la presente memoria es elastomérico. Polímeros elastoméricos ilustrativos útiles incluyen polibutadieno, poliisobutileno, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, terpolímeros sulfonados de etileno-propileno-dieno, policloropreno, poli (2,3-dimetilbutadieno), poli(butadieno-co-pentadieno), polietilenos clorosulfonados, elastómeros de polisulfuro, elastómeros de silicona, poli(butadieno-co-nitrilo), copolímeros hidrogenados de nitrilo-butadieno, elastómeros acrílicos, copolímeros de etileno-acrilato, elastómeros fluorados, elastómeros fluoroclorados, elastómeros fluorobromados y combinaciones de los mismos. El polímero elastomérico puede ser un elastómero termoplástico. Las resinas de polímero termoplástico elastomérico ilustrativas incluyen copolímeros de bloque, constituidos por bloques de bloques vítreos o cristalinos de, por ejemplo, poliestireno, poli(viniltolueno), poli(t-butilestireno), y poliéster, y bloques elastoméricos de, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butileno, éster de poliéter y combinaciones de los mismos. Algunos elastómeros termoplásticos están comercialmente disponibles, por ejemplo, copolímeros de bloque de poli(estireno-butadieno-estireno) comercializados por Shell Chemical Company, Houston, Texas, con la denominación comercial "KRATON".

Se pueden incorporar otros aditivos en el material compuesto según la presente descripción en función de la aplicación (p. ej., conservantes, agentes de curado, agentes de mezclado, colorantes, dispersantes, agentes de flotación o anti-sedimentación, agentes de flujo o de procesamiento, agentes humectantes, promotores de separación de aire, nanopartículas funcionales y/o eliminadores de ácido/base o agua).

En algunas realizaciones, los materiales compuestos según la presente descripción comprenden un modificador de impacto (p. ej., una resina elastomérica o carga elastomérica). Los modificadores de impacto ilustrativos incluyen polibutadieno, copolímeros de butadieno, polibuteno, caucho triturado, copolímeros de bloque, terpolímeros de etileno, partículas de núcleo-carcasa y elastómeros funcionalizados comercializados, por ejemplo, por Dow Chemical Company, Midland, MI, con la denominación comercial "AMPLIFY GR-216".

En algunas realizaciones, los materiales compuestos descritos en la presente memoria pueden comprender, además, otros aditivos modificadores de densidad, tales como burbujas de plástico (p. ej., aquellos disponibles con la denominación comercial "EXPANCEL" de Akzo Nobel, Amsterdam, Países Bajos), agentes de soplado o cargas pesadas. En algunas realizaciones, los materiales compuestos descritos en la presente memoria pueden también comprender al menos una fibra de vidrio, wollastonita, talco, carbonato de calcio, dióxido de titanio

(incluido nanodióxido de titanio), negro de carbono, harina de madera, otras cargas y fibras naturales (p. ej., cáscaras de nuez, cáñamo y fibras de maíz), sílice (incluidas nanoarcillas) y arcilla (incluida la nanoarcilla).

5 En algunas realizaciones del material compuesto según la presente descripción, las burbujas de vidrio pueden tratarse con un agente de acoplamiento para mejorar la interacción entre las burbujas de vidrio y el polímero. Es deseable seleccionar un agente de acoplamiento que coincida con o proporcione una reactividad adecuada con los grupos funcionales correspondientes de la formulación de polímero elegida. Los ejemplos ilustrativos de agentes de acoplamiento incluyen zirconatos, silanos o titanatos. Los expertos en la técnica conocen agentes de acoplamiento de titanato y zirconato típicos y una visión detallada de los usos y criterios de selección de estos materiales se puede encontrar en Monte, S.J., Kenrich Petrochemicals, Inc., “Ken-React® Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents”, tercera edición revisada, marzo de 1995. Si se usan, los agentes de acoplamiento se incluyen comúnmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 3 % en peso, basado en el peso total de la burbuja.

15 Los silanos adecuados se acoplan a las superficies de vidrio a través de reacciones de condensación para formar enlaces de siloxano con la carga sílicea. Este tratamiento hace a la carga más humectable o promueve la adhesión de materiales a la superficie de la burbuja de vidrio. Esto proporciona un mecanismo para producir una unión covalente, iónica o dipolo entre cargas inorgánicas y matrices orgánicas. Los agentes de acoplamiento de silano se eligen en base a la funcionalidad particular que se desea. Por ejemplo, puede ser deseable un tratamiento de vidrio de aminosilano para la composición con un polímero que contiene un grupo anhídrido, epoxi, amida o isocianato. Alternativamente, los tratamientos con silano con funcionalidad ácida pueden requerir que las selecciones de polímeros posean bloques capaces de interacciones ácido-base, en escenarios de enlace iónico o de hidrógeno. Otro enfoque para conseguir interacciones íntimas burbuja de vidrio-polímero es para funcionalizar la superficie de la microesfera con un agente de acoplamiento adecuado que contenga un resto polimerizable, incorporando así el material directamente en la cadena principal del polímero. Son ejemplos de restos polimerizables materiales que contienen funcionalidad olefínica tal como restos estirénicos, acrílicos y metacrílicos. Las estrategias adecuadas de acoplamiento de silano se describen en *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, de Barry Arkles, pág. 165 - 189, Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones: Gelest Inc. Morrisville, PA. Otros ejemplos ilustrativos de agentes de acoplamiento incluyen polipropileno y polietileno modificado con anhídrido maleico.

30 En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio está presente en el material compuesto a un nivel de hasta 60 por ciento en volumen sin huecos o hasta 90 por ciento en volumen con huecos, basado en el volumen total del material compuesto. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio en el material compuesto está presente a un nivel de hasta 55, 50, 45, 40, 35 o 30 por ciento en volumen, basado en el volumen total del material compuesto. En algunas realizaciones, la primera pluralidad de burbujas de vidrio está presente en el material compuesto a un nivel de hasta 40, 35, 30, 25, 20 o 15 por ciento en peso, basado en el peso total del material compuesto. Por ejemplo, la primera pluralidad de burbujas de vidrio puede estar presente en el material compuesto en un intervalo de 5 a 40, de 5 a 35, de 5 a 30, de 5 a 25, de 7,5 a 25 o de 8 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total del material compuesto. La presente descripción puede proporcionar un material compuesto de baja densidad, rentable, sin comprometer sus propiedades físicas. Por ejemplo, la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene, en algunas realizaciones, propiedades de menor densidad y resistencia similares en comparación con las burbujas de vidrio comercialmente disponibles. Por lo tanto, se puede lograr una densidad deseada del material compuesto cuando se usa un porcentaje en peso más bajo de las burbujas de vidrio de la presente descripción mientras se mantienen sus propiedades físicas. Como resultado, el coste global del material compuesto se reduce. Aunque muchas veces se han utilizado burbujas de vidrio para reducir con éxito la densidad de los materiales compuestos finales, dichos materiales compuestos resultantes presentan, frecuentemente, una pérdida indeseada de ciertas propiedades físicas, tales como resistencia al impacto y resistencia a la tracción. Se puede incorporar un porcentaje en peso inferior de burbujas de vidrio según la presente descripción en materiales compuestos, por ejemplo, debido a su densidad inferior, afectando a las propiedades físicas del polímero en menor medida.

50 Generalmente, es deseable que las burbujas de vidrio sean fuertes para evitar que se aplasten o rompan durante el procesamiento de un material compuesto polimérico, tal como mediante pulverización a alta presión, amasado, extrusión, pultrusión, sinterización o moldeo (p. ej., moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, roto-moldeo, termoformado y moldeo por compresión e inyección). De forma típica, una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción demuestra una supervivencia mejorada tras el procesamiento en comparación con microesferas comercialmente disponibles (p. ej., la segunda pluralidad de burbujas de vidrio a partir de las que se prepara la primera pluralidad de burbujas de vidrio). Por tanto, aunque la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción puede tener una densidad inferior a la de las burbujas de vidrio comercialmente disponibles, son sorprendentemente fuertes y capaces de sobrevivir a procesos de alta cizalla.

60 La capacidad de supervivencia de la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción puede verse, por ejemplo, en las Tablas 6 y 7 en los Ejemplos, a continuación. Las densidades de ceniza se midieron después extrudir, moldear por inyección y moldear por compresión los materiales compuestos preparados a partir de una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción y una pluralidad de burbujas de vidrio comercialmente disponibles. Como puede verse en la Tabla 6, los resultados de densidad de ceniza para un material compuesto hecho de la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tuvieron menos aumento después de la extrusión en comparación con los ejemplos comparativos producidos comerciales a partir de los cuales se realiza la primera pluralidad

de burbujas de vidrio; (véase el Material Compuesto del Ejemplo 1 frente al Material Compuesto Comparativo del Ejemplo A y el Material Compuesto del Ejemplo 2 frente al Material Compuesto Comparativo del Ejemplo B). Se observa una diferencia aún más pronunciada después del moldeo por inyección, donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción tiene, en algunos casos, la mitad de la ruptura del material comercial actual. Por consiguiente, la densidad de los materiales compuestos se mantiene a una densidad específica inferior a través de las dos técnicas de procesamiento con la primera pluralidad de burbujas de vidrio según la presente descripción.

Los materiales compuestos según la presente descripción pueden servir para preparar una diversidad de artículos. Los ejemplos ilustrativos incluyen aquellos de la industria de transporte, tales como núcleos de panel instrumental, cubiertas de motor, paneles de impactos laterales, embellecedores interiores, parachoques, fascia, juntas tóricas, juntas, almohadillas de freno, y mangueras; partes moldeadas domésticas; hojas compuestas; componentes estructurales termoconformados; materiales compuestos poliméricos de madera y enchapado de alambre y cable. Otros ejemplos ilustrativos incluyen compuestos de encapsulado, estructuras de panelado, resinas estructurales compuestas, envases de plástico y paletas.

Realizaciones seleccionadas de la descripción

En una primera realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad real promedio de hasta 0,55 gramos por centímetro cúbico y una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de 15 micrómetros a 40 micrómetros, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es de al menos 100 megapascales.

En una segunda realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la primera realización, en donde el tamaño medio en volumen está en un intervalo de 15 micrómetros a 25 micrómetros, y en donde la distribución de tamaños además comprende hasta un veinte por ciento en número de burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros.

En una tercera realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la primera realización, en donde la densidad real promedio es de hasta 0,45 gramos por centímetro cúbico, y en donde el tamaño medio en volumen está en un intervalo de 15 a 25 micrómetros.

En una cuarta realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la primera o tercera realización, en donde la distribución de tamaño además comprende hasta cuarenta por ciento en peso de las burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros.

En una quinta realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende un óxido de metal alcalinotérreo y un óxido de metal alcalino en una relación en peso en un intervalo de 1,2:1 a 3:1.

En una sexta realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende B_2O_3 en un intervalo de 2 a 6 por ciento en peso, basado en el peso total de las burbujas de vidrio.

En una séptima realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende hasta 5 por ciento en peso Al_2O_3 , basado en el peso total de las burbujas de vidrio.

En una octava realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a séptima, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende SiO_2 en un intervalo de 70 a 80 por ciento en peso, óxido de metal alcalinotérreo en un intervalo de 8 a 15 por ciento en peso, y óxido de metal alcalino en un intervalo de 3 a 8 por ciento en peso, cada porcentaje en peso basado en el peso total de las burbujas de vidrio.

En una novena realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a octava, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio es una fracción graduada que puede prepararse por clasificación de una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor número de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio.

En una décima realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la novena realización, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la primera pluralidad de burbujas de vidrio.

En una undécima realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según las realizaciones novena o décima, en donde la fracción graduada se puede obtener recogiendo burbujas de vidrio que están distribuidas de 1 micrómetro a 32 micrómetros.

5 En una decimosegunda realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones novena a undécima, en donde la clasificación comprende al menos uno de tamizado, clasificación neumática, clasificación por filtros de tela, clasificación por sedimentación, clasificación centrífuga, clasificación electrostática y clasificación por lavado en húmedo.

10 En una decimotercera realización, la presente descripción proporciona una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a decimosegunda, en donde las burbujas de vidrio se tratan con un agente de acoplamiento.

15 En una decimocuarta realización, la presente descripción proporciona un material compuesto que comprende un polímero catiónico y una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a decimotercera.

20 En una decimoquinta realización, la presente descripción proporciona un material compuesto según la decimocuarta realización, en donde el polímero comprende al menos uno de un polímero termoplástico, un polímero termoestable, o un elastómero.

En una decimosexta realización, la presente descripción proporciona un material compuesto según la decimocuarta realización, en donde el polímero es un polímero termoplástico.

25 En una decimoséptima realización, la presente descripción proporciona un material compuesto según la decimocuarta realización, en donde el polímero es un elastómero.

En una decimoctava realización, la presente descripción proporciona un material compuesto según la decimocuarta realización, en donde el polímero es un polímero termoestable.

30 En una decimonovena realización, la presente descripción proporciona un material compuesto según una cualquiera de las realizaciones decimocuarta a decimoctava, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio en el material compuesto está presente a un nivel de hasta 40 por ciento en peso, basado en el peso total del material compuesto.

35 En una vigésima realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las realizaciones primera a octava, comprendiendo el método: proporcionar una segunda pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una segunda distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen, un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, y un número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño; y
40 eliminar, al menos, una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, en donde, después de eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, queda una primera pluralidad de burbujas de vidrio, y en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño que es menor que el número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio.

45 En una vigesimoprimer realización, la presente descripción proporciona un método según la vigésima realización, que además comprende eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño; en donde después de eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño y eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, se obtiene la primera pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene un menor número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño que la segunda pluralidad de burbujas de vidrio.

50 En una vigesimosegunda realización, la presente descripción proporciona un método según las realizaciones vigésima o vigesimoprimer, en donde la fracción graduada se puede obtener recogiendo burbujas de vidrio que están distribuidas de 1 micrómetro a 32 micrómetros.

55 En una vigesimotercera realización, la presente descripción proporciona un método según una cualquiera de las realizaciones vigésima a vigesimosegunda, en donde la clasificación comprende al menos uno de tamizado, clasificación neumática, clasificación por filtros de tela, clasificación por sedimentación, clasificación centrífuga, clasificación electrostática y clasificación por lavado en húmedo.

60 En una vigesimocuarta realización, la presente descripción proporciona un método para fabricar una fracción graduada de burbujas de vidrio, comprendiendo el método: proporcionar una segunda pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una segunda distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen, un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño y un número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño;

65

eliminar, al menos, una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño;
 eliminar, al menos, una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño,
 en donde después de eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño y
 eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, queda una primera
 5 pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene un número de burbujas de
 vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño que es inferior al número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros
 de tamaño de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio, y en donde se cumple una de las siguientes condiciones:
 la primera pluralidad de burbujas de vidrio y la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tienen densidades
 10 equivalentes, pero la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una resistencia mayor que la segunda
 pluralidad de burbujas de vidrio;
 la primera pluralidad de burbujas de vidrio y la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tienen resistencias
 equivalentes, pero la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una densidad menor que la segunda pluralidad
 de burbujas de vidrio; o
 15 la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene una densidad menor y una mayor resistencia que la segunda
 pluralidad de burbujas de vidrio.

En una vigesimoquinta realización, la presente descripción proporciona un método según la vigesimoquarta
 realización, en donde la primera pluralidad de partículas tiene una densidad real promedio de hasta 0,55 gramos
 por centímetro cúbico, y en donde la primera pluralidad de partículas tiene un tamaño medio en volumen en un
 20 intervalo de 15 micrómetros a 40 micrómetros.

En una vigesimosexta realización, la presente descripción proporciona un método según la vigesimoquinta
 realización, en donde la primera pluralidad de partículas tiene una densidad real promedio de hasta 0,45 gramos
 por centímetro cúbico, y en donde la primera pluralidad de partículas tiene un tamaño medio en volumen en un
 25 intervalo de 15 micrómetros a 25 micrómetros.

En una vigesimoséptima realización, la presente descripción proporciona un método según una cualquiera de las
 realizaciones vigesimoquarta a vigesimoséptima, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por
 30 ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es al menos 100 megapascales.

En una vigesimooctava realización, la presente descripción proporciona un método según una cualquiera de las
 realizaciones vigesimoquarta a vigesimoséptima, en donde la eliminación de al menos una parte de las burbujas
 de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño comprende recoger burbujas de vidrio que pasaron a través de
 35 un tamiz de 32 micrómetros.

En una vigesimonovena realización, la presente descripción proporciona un método según una cualquiera de las
 realizaciones vigesimoquarta a vigesimooctava, en donde la eliminación de al menos una parte de las burbujas de
 vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño comprende recoger burbujas de vidrio que quedaron retenidas en un
 40 tamiz de 20 micrómetros.

En una trigésima realización, la presente descripción proporciona un método según una cualquiera de las
 realizaciones vigesimoquarta a vigesimonovena, en donde la primera pluralidad de partículas tiene una densidad
 real promedio de hasta 0,35 gramos por centímetro cúbico, y en donde una presión hidrostática a la que colapsa
 el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es al menos 75 megapascales.
 45

Para mejorar la comprensión de esta descripción, se describen los siguientes ejemplos. Se entenderá que estos
 ejemplos son solamente ilustrativos y no se considerarán en ningún modo limitativos de esta descripción.

Ejemplos

Materiales:

Las burbujas de vidrio se obtuvieron de 3M Company, St. Paul, MN con las denominaciones comerciales "3M GLASS
 BUBBLES iM30K" y "3M GLASS BUBBLES K42HS". Estas burbujas de vidrio tienen composiciones de vidrio que
 55 comprenden SiO₂ en un intervalo de 70 a 80 por ciento en peso, óxido de metal alcalinotérreo en un intervalo de 8 a 15
 por ciento en peso, y óxido de metal alcalino en un intervalo de 3 a 8 por ciento en peso, y B₂O₃ en un intervalo de 2 a 6
 por ciento en peso, cada porcentaje en peso basado en el peso total de las burbujas de vidrio.

Se obtuvo polipropileno (PP) que tenía una densidad de 0,9 g/cm³ de LyondellBasell Polymers, América del Norte,
 con la denominación comercial "PRO-FAX 6523".
 60

Se obtuvo un modificador de impacto que comprende un polímero maleic anhydride grafted (injetado con anhídrido
 maleico - MAH) de Dow Chemical Company, Midland, MI con la denominación comercial "AMPLIFY GR 216". La
 densidad del modificador de impacto era 0,87 g/cm³, y el índice de fluidez (190 °C / 2,16 kg) era de 1,3 g/10 min.
 65

Se obtuvo poliamida 6,6, (nailon) que tenía una densidad de 1,14/g/cm³ de DuPont, Wilmington, DE, con la denominación comercial “ZYTEL 101”.

Métodos de ensayo:

Determinación de la densidad de partículas promedio: Se utilizó un picnómetro de desplazamiento de gas totalmente automatizado obtenido con la denominación comercial “PICNÓMETRO ACCUPYC 1330” de Micromeritics, Norcross, Georgia, para determinar la densidad de las microesferas según la norma ASTM D2840-69, “Densidad de partícula real promedio de microesferas huecas”.

Determinación del tamaño de partículas por difracción de luz láser: El tamaño de partícula en una distribución de porcentaje en volumen se determinó por difracción de la luz láser utilizando un analizador del tamaño de partícula disponible con la denominación comercial “SATURN DIGISIZER” de Micromeritics. Se dispersaron las burbujas de vidrio en agua desionizada desaireada antes de la determinación del tamaño de partícula.

Determinación del tamaño de partícula mediante análisis SEM: La distribución del tamaño de partículas también se midió en algunos ejemplos utilizando análisis de imagen mediante un Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido - SEM), en donde el diámetro de cada microesfera hueca se midió utilizando un programa informático (Olympus “measurIT” software) proporcionado con el microscopio (microscopio electrónico de barrido modelo “Phenom™” obtenido de FEI Company, Hillsboro, OR). Los datos del tamaño de burbuja de vidrio después se clasificaron y analizan para calcular la distribución del porcentaje de partícula (*es decir*, el número real de partículas de un determinado diámetro, como un porcentaje de todas las partículas medidas).

Ensayo de resistencia: La resistencia de las burbujas de vidrio se midió utilizando la norma ASTM D3102-72 “Resistencia al colapso hidrostática de microesferas de vidrio huecas”; con las siguientes modificaciones. El tamaño de la muestra (en gramos) fue igual a 10 veces la densidad de las burbujas de vidrio. Las microesferas se dispersaron en glicerol (20,6 g), y la reducción de datos se automatizó con el uso de un programa informático. El valor registrado es la presión hidrostática a la que colapsa el 10 y el 20 por ciento en volumen de las burbujas de vidrio (resistencia a 90 % y 80 % de supervivencia, respectivamente).

Resistencia al impacto Izod con muesca: La resistencia al impacto Izod de los materiales compuestos se midió según el procedimiento descrito en la norma ASTM D256 “Métodos de ensayo normalizados para determinar la resistencia al impacto con péndulo de Izod de plásticos”.

Moldeo por compresión: Los gránulos de materiales compuestos se moldearon por compresión a 4 presiones de retención diferentes para simular un proceso dirigido de moldeo por compresión e inyección con diferentes presiones de compresión. Se utilizó una placa de compresión que comprendía un molde para marco de fotos de 1/8 pulgadas (0,32 cm) de espesor de 11 pulgadas por 11 pulgadas (27,94 cm por 27,94 cm). El marco se envolvió con una lámina de aluminio resistente y además comprendía dos placas de acero de 1/16 pulgadas (0,16 cm) de espesor dispuestas en las porciones superior e inferior del marco con envoltura de aluminio. Se colocó una pila pesada de gránulos en el centro de la placa de compresión y se colocó en un molde compresor (modelo 25-12H de Carver Inc., Wabash) con platina calentada de 12 pulgadas por 12 pulgadas (30,48 cm). La temperatura se ajustó a 210 °C. Las platinas se comprimieron hasta la presión deseada lentamente para permitir que el polímero fundido fluya uniformemente en la placa de compresión. Las presiones simuladas fueron de 10.000 PSI (69 MPa), 15.000 PSI (103 MPa), 20.000 PSI (138 MPa) y 25.000 PSI (172 MPa). Después de la compresión durante 5 minutos a la temperatura deseada, las platinas se liberaron y el intercalado se colocó sobre una encimera de laboratorio, al aire, para enfriarlo. Las capas de acero y lámina de aluminio se desprendieron de cada lado de la placa de compresión y la placa formada por compresión se recortó del marco para fotos con un cuchillo preciso.

Densidad de la ceniza: Las muestras de materiales compuestos que contenían burbujas de vidrio se colocaron en un horno (modelo 300/14 obtenido de Nabertherm, Lillienthal, Alemania). La temperatura se incrementó según el siguiente procedimiento: 1 hora a 200 °C, 1 hora a 250 °C, 1 hora a 300 °C, 1 hora a 350 °C, 2 horas a 450 °C y 12 horas a 600 °C. Las muestras se extrajeron entonces del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. La ceniza resultante se midió mediante el método de densidad con picnómetro descrito anteriormente.

Resistencia a la flexión y módulo: Las muestras de materiales compuestos se montaron en un equipo de ensayo de resistencia a la tracción (Sintech 1G modelo 5401029 obtenido de MTS, Eden Prairie, MN). Las propiedades de flexión se midieron siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D790-10 “Métodos de ensayo normalizados para propiedades de flexión de plásticos reforzados y no reforzados con materiales aislantes eléctricos”, utilizando una velocidad de deformación de 0,2 pulgadas/min de (0,51 cm/minuto).

Resistencia a la tracción y elongación de rotura y rendimiento: Las muestras de materiales compuestos se montaron en el equipo de ensayo de resistencia a la tracción. La tracción y elongación se midieron siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D638 “Método de ensayo normalizado para propiedades de tracción de plásticos”, utilizando una velocidad de separación de 3 pulgadas/min (7,62 cm/min).

Melt flow rate (Índice de fluidez - MFR): Los gránulos de materiales compuestos se colocaron en un indexador de fluidez (modelo MP600 obtenido de Tinius Olsen, Horsham, PA) y se dejaron equilibrar a 230 °C durante 7 minutos. Después, se ensayaron los gránulos siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D1238-10 “Método de ensayo normalizado para los índices de fluidez de termoplásticos mediante plastómetro de extrusión” para polipropileno (230 °C y 2,16 kg) y nailon (236 °C y 5 kg).

Burbujas de vidrio del ejemplo 1:

Una cantidad pesada (261 gramos) de burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES iM30K” se coloca sobre la parte superior de una pila de tamices que comprende tamices de ensayo normalizado EE. UU. con tamaños de abertura de malla descendente de arriba a abajo. Se utilizaron los siguientes tamices: malla 200 (74 µm), malla 230 (63 µm), malla 270 (53 µm), malla 325 (44 µm) y malla 400 (37 µm). Después, la pila de tamices se colocó en un agitador de tamiz vibratorio de Tyler durante aproximadamente 15 minutos. Después del proceso de tamizado, el material que quedaba sobre la parte superior de cada tamiz (*es decir*, “partículas de tamaño superior”) se recogió y pesó. Se tamizaron nuevamente las burbujas de vidrio que pasaron a través de todos los tamices utilizados en la pila (tamices de 38 micrómetros, “partículas de tamaño inferior”), pero esta vez utilizando un tamiz de chorro de aire con vacío (modelo “Alpine Augsburg Jet Sieve” obtenido de Hosokawa Alpine, Augsburg, Alemania). Se utilizó solamente un tamiz cada vez para el tamiz de chorro. Las burbujas de vidrio se hicieron pasar en primer lugar a través del tamiz de chorro de 32 micrómetros (malla 450). Las “partículas de tamaño superior” se recolectaron y se pesaron. Las burbujas que pasaron a través del tamiz de malla 450 se tamizaron seguidamente a través de un tamiz de 20 micrómetros (malla 635) sobre el tamiz de chorro. Se hizo pasar una pequeña cantidad de material a través de cada tamiz sobre el tamiz de chorro para evitar su “obstrucción”, que se produce cuando las partículas de tamaño excesivo taponan la criba del tamiz evitando que partículas de menor tamaño pasen a través del mismo. Los tamices de chorro se limpiaron por soplado con aire entre ciclos de tamizado. Se recogieron las “partículas de tamaño superior” para el tamiz de 20 micrómetros y se pesaron y se designaron como Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1. La distribución del tamaño de partículas se midió para las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 utilizando difracción de la luz láser como se ha descrito anteriormente, y se recoge en la Tabla 1, a continuación. Las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 tenían una densidad real promedio de 0,5259 g/cm³, y la presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 era superior a 30.000 PSI (206,8 MPa).

Burbujas de vidrio del ejemplo comparativo A:

Las “partículas de tamaño superior” para el tamiz de 38 micrómetros descritas en las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 se recogieron y designaron como Burbujas de Vidrio del Ejemplo Comparativo A, que tenían una densidad real promedio 0,5779 g/cm³ y una resistencia a 90 % de aproximadamente 10.213 PSI (70,4 MPa).

Burbujas de vidrio del ejemplo 2:

Las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 se prepararon según el método de las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 excepto que se empezó con burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES K42HS”. La distribución del tamaño de partículas se midió para las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 utilizando difracción de la luz láser como se ha descrito anteriormente, y se recoge en la Tabla 1, a continuación. Las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 tenían una densidad real promedio de 0,42 g/cm³, y la presión hidrostática a la que colapsa el que diez por ciento en volumen de las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 era 16.000 PSI (110 MPa).

Burbujas de vidrio del ejemplo 3:

Las “partículas de tamaño superior” para el tamiz de 32 micrómetros descrito en el las Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 se recogieron y se designaron Burbujas de Vidrio del Ejemplo 3, que tenían una densidad real promedio de 0,3370 g/cm³ y una resistencia a 90 % de aproximadamente 11.453 PSI (78,9 MPa).

La distribución del tamaño de partículas se midió para las Burbujas de Vidrio de los Ejemplos 1 a 3 y las Burbujas de Vidrio del Ejemplo Comparativo A utilizando difracción de luz láser como se ha descrito anteriormente, y se recoge en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1. Distribución del tamaño de partículas

Ejemplo	D90	D50	D10
Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1	27,2	17	0,37
Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2	31,7	20,9	8,8
Burbujas de Vidrio del Ej. Comparativo A	46,3	17	6,7
Burbujas de Vidrio del Ejemplo 3	39,1	30,1	0,21

La distribución del tamaño de partículas también se midió para las Burbujas de Vidrio de los Ejemplos 1 y 2, y los materiales de partida “3M GLASS BUBBBLES iM30K” y “3M GLASS BUBBLES K42HS” utilizando el método de

ES 2 716 557 T3

análisis de imagen de SEM descrito anteriormente. En la Tabla 2, a continuación, se muestra el número total de partículas (expresadas en % en número de partículas) por debajo de cada diámetro de número entero entre 1 y 45.

Tabla 2. Distribución del tamaño de partículas utilizando el método de análisis de imagen de SEM.

5

Tamaño de partícula (µm)	% de partículas			
	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1	Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	1,59	0,00	0,50
3	0,00	4,78	0,00	0,99
4	1,28	9,96	0,00	1,49
5	6,41	15,54	0,00	5,45
6	7,69	27,89	0,00	8,42
7	10,26	37,85	0,00	10,40
8	10,26	51,00	4,35	14,85
9	14,10	59,36	5,80	23,76
10	15,38	64,54	11,59	30,20
11	20,51	68,53	15,94	42,08
12	24,36	74,10	17,39	51,98
13	32,05	77,69	20,29	56,93
14	34,62	79,68	24,64	64,36
15	39,74	81,67	27,54	68,32
16	44,87	83,67	28,99	74,26
17	48,72	84,86	33,33	79,21
18	56,41	86,85	39,13	82,67
19	58,97	86,85	46,38	83,66
20	61,54	87,65	52,17	85,64
21	66,67	88,05	56,52	87,62
22	66,67	90,04	62,32	89,11
23	67,95	90,44	68,12	92,08
24	70,51	91,24	69,57	94,55
25	73,08	92,83	73,91	95,54
26	73,08	94,02	73,91	96,53
27	75,64	94,42	76,81	96,53
28	76,92	96,02	78,26	97,03
29	78,21	96,81	84,06	97,52
30	83,33	97,61	89,86	97,52
31	84,62	97,61	98,55	98,02
32	85,90	98,01	100,00	98,51
33	87,18	98,01	-	98,51
34	89,74	98,01	-	99,01
35	91,03	98,01	-	99,50
36	92,31	98,01	-	99,50
37	92,31	99,20	-	100,00
38	93,59	99,20	-	-
39	96,15	99,20	-	-
40	96,15	99,20	-	-
41	97,44	99,20	-	-
42	98,72	99,20	-	-
43	100,00	99,60	-	-
44	-	99,60	-	-
45	-	100,00	-	-

Se midieron la densidad promedio y la resistencia a 90 % de supervivencia de las burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES iM30K” y “3M GLASS BUBBLES K42HS”, las Burbujas de Vidrio de los Ejemplos 1 a 3, y las Burbujas de Vidrio del Ejemplo Comparativo A y se muestran en la Tabla 3, a continuación.

5 Tabla 3. Densidad promedio y resistencia a 90 %.

Ejemplos	Densidad promedio (g/cm ³)	Resistencia a 90 % PSI (MPa)
“3M GLASS BUBBLES iM30K”	0,601	30.000 (207)
“3M GLASS BUBBLES K42HS”	0,420	11.500 (79)
Burbujas de Vidrio del Ej. 1	0,526	28.950 (200)
Burbujas de Vidrio del Ej. 2	0,420	16.800 (116)
Burbujas de Vidrio del Ej. Comp. A	0,578	10.200 (70)
Burbujas de Vidrio del Ej. 3	0,337	11.460 (79)

Ejemplo de control 1:

10 Se alimentaron gránulos de PP en un extrusor de husillo doble de 24 mm (modelo “Prism” obtenido de Thermo Fisher Scientific, Waltham, mA) equipado con una embudidora lateral y se calentaron a 200 °C. La velocidad del tornillo era de 200 rpm. Los cuerpos del PP extrudido se prepararon utilizando una máquina de moldeo por inyección (modelo Boy 22D obtenido de Boy Limited, Northants, Reino Unido) y un molde de espécimen de ensayo ASTM. El cilindro del moldeador por inyección se calentó a 220 °C y el molde se mantuvo a 50 °C. El PP se inyectó en el
15 molde en condiciones que maximizaron la presión de moldeo. A presiones más elevadas, la presión de inyección era 3.200 PSI (22 MPa). La máquina de moldeo por inyección tenía una relación de intensificación de 6,6, por lo que la presión final experimentada por los materiales compuestos fue de aproximadamente 21.200 PSI (146 MPa).

Material compuesto del ejemplo comparativo A:

20 Se preparó un material compuesto de burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES iM30K” y PP con una densidad diana deseada de 0,813 g/cm³. Los gránulos de PP y las burbujas de vidrio se alimentaron en el extrusor de husillo doble calentado a 200 °C a una relación en peso de 78,5/21,5 por ciento. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo A como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de Control 1.

25 Material compuesto del ejemplo comparativo B:
30 Se preparó un material compuesto de burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES K42HS” y PP con una densidad diana deseada de 0,816 g/cm³ como se describe en el Material Compuesto del Ejemplo Comparativo A. La relación en peso PP/burbujas de vidrio era aproximadamente 91/9. Los cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo B se prepararon tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de Control 1.

Material compuesto del ejemplo 1:

35 Se preparó un material compuesto de Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 y PP con una densidad diana deseada de 0,813 g/cm³ como se describe en el Material Compuesto del Ejemplo Comparativo A. La relación en peso PP/burbujas de vidrio era aproximadamente 85/15. Los gránulos del material compuesto se moldearon por inyección en un moldeador por inyección Boy 22D utilizando un molde de espécimen de ensayo ASTM a una temperatura de 50 °C y una presión de inyección de 3.200 PSI (22 MPa). Se prepararon cuerpos de ensayo del
40 Material Compuesto del Ejemplo 1 como se describe en el Ejemplo de Control 1.

Material compuesto del ejemplo 2:

45 Se preparó un material compuesto de Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 y PP con una densidad diana deseada de 0,816 g/cm³ como se describe en el Material Compuesto del Ejemplo Comparativo B. La relación en peso PP/burbujas de vidrio era aproximadamente 91/9. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo 2 como se describe en el Ejemplo de Control 1.

Ejemplo de control 2:

50 Los gránulos de PP y impact modifier (modificador de impacto - IM) “AMPLIFY GR 216” se alimentaron en el extrusor de husillo doble en una relación de peso de 90/10 por ciento para producir polipropileno modificado para impacto (Ejemplo de Control 2) que tenía una densidad diana de 0,897 g/cm³. Se prepararon cuerpos de ensayo del Ejemplo de Control 2 como se describe en el Ejemplo de Control 1.

55

Material compuesto del ejemplo comparativo C:

5 El Compuesto del Ejemplo Comparativo C se preparó como se describe en el Ejemplo de Control 2, excepto que se alimentaron también burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES iM30K” en el extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,812 \text{ g/cm}^3$. La relación de PP / IM / burbujas de vidrio era de 68,5/10/21,5 por ciento en peso. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo C como se describe en el Ejemplo de Control 1.

10 Material compuesto del ejemplo comparativo D:

10 El Material Compuesto del Ejemplo Comparativo D se preparó como se describe en el Ejemplo de Control 2, excepto que se alimentaron también burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES K42HS” en el extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,814 \text{ g/cm}^3$. La relación de PP / IM / burbujas de vidrio era de 81/10/9 por ciento en peso. Los cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo D se prepararon como se describe en el Ejemplo de Control 1.

15 Material compuesto del ejemplo 3:

20 Se preparó un material compuesto modificado para impacto como se describe en el Ejemplo de Control 2, excepto que se alimentaron también Burbujas de Vidrio del Ejemplo 1 al extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,811 \text{ g/cm}^3$. La relación de PP / IM / burbujas de vidrio era de 75/10/15 por ciento en peso. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo 3 como se describe en el Ejemplo de Control 1.

25 Material compuesto del ejemplo 4:

25 Se preparó un material compuesto modificado para impacto como se describe en el Ejemplo de Control 2, excepto que se alimentaron también Burbujas de Vidrio del Ejemplo 2 al extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,814 \text{ g/cm}^3$. La relación de PP / IM / burbujas de vidrio era de 81/10/9 por ciento en peso. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo 4 como se describe en el Ejemplo de Control 1.

30 Ejemplo de control 3:

35 Se alimentaron gránulos de nailon en el extrusor de husillo doble como se describe en el Ejemplo de Control 1 para producir un material compuesto de poliamida (Ejemplo de Control 3) que tenía una densidad de $1,14 \text{ g/cm}^3$. Los cuerpos de ensayo del Ejemplo de Control 3 se prepararon como se describe en el Ejemplo de Control 1, excepto que el cilindro del moldeador por inyección se calentó a $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

Material compuesto del ejemplo comparativo E:

40 El Material Compuesto del Ejemplo Comparativo E se preparó como se describe en el Ejemplo de Control 3, excepto que se alimentaron también burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES iM30K” en el extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,970 \text{ g/cm}^3$. La relación de nailon/burbujas de vidrio era 80,54/19,46 por ciento en peso. Se prepararon cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo E como se describe en el Ejemplo de Control 1.

45 Material compuesto del ejemplo comparativo F:

50 El Material Compuesto del Ejemplo Comparativo F se preparó como se describe en el Ejemplo de Control 3, excepto que se alimentaron también burbujas de vidrio “3M GLASS BUBBLES K42HS” en el extrusor de husillo doble para producir un material compuesto que tenía una densidad diana de $0,985 \text{ g/cm}^3$. La relación de nailon/burbujas de vidrio era 90,85/9,15 por ciento en peso. Los cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo Comparativo F se prepararon como se describe en el Ejemplo de Control 1.

55 Material compuesto del ejemplo 5:

55 Se preparó un material compuesto de Burbujas de Vidrio de Ejemplo 1 y nailon con una densidad diana deseada de $0,940 \text{ g/cm}^3$ como se describe en el Material Compuesto del Ejemplo Comparativo A, excepto que se utilizó nailon. La relación en peso nailon/burbujas de vidrio era de aproximadamente 85/15. Los cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo 5 se prepararon como se describe en el Ejemplo de Control 1.

60 Material compuesto del ejemplo 6:

65 Se preparó un material compuesto de Burbujas de Vidrio de Ejemplo 2 y nailon con una densidad diana deseada de $0,986 \text{ g/cm}^3$ como se describe en el Material Compuesto del Ejemplo Comparativo A, excepto que se utilizó nailon. La relación en peso de nailon/burbujas de vidrio era de aproximadamente 90/10. Los cuerpos de ensayo del Material Compuesto del Ejemplo 6 se prepararon como se describe en el Ejemplo de Control 1.

Se muestra un resumen de los Ejemplos de Control 1, 2 y 3, y los materiales compuestos preparados como se describe en los Materiales Compuestos de los Ejemplos Comparativos A-F y Materiales Compuestos de los Ejemplos 1-6 en la Tabla 4, a continuación.

5 La resistencia al impacto (impacto), el módulo de flexión (módulo de flexión), la resistencia a la tracción (tracción) y el melt flow rate (índice de fluidez - MFR) para los cuerpos de ensayo preparados como se describe en los Ejemplos de Control 1 y 2, Materiales Compuestos de los Ejemplos Comparativos A-F y Materiales Compuestos de los Ejemplos 1-6 se midieron como se ha descrito anteriormente y se recogen en la Tabla 5, a continuación.
 10 Todos los resultados se presentan como un promedio de 5 ensayos para cada Ejemplo.

Tabla 4. Materiales compuestos

Ejemplos	Burbujas de vidrio	Impact modifier (Modificador de impacto - IM)	Relación de peso PP/microesferas/IM	Densidad del Material Compuesto Diana (en g/cm ³)
Ejemplo de Control 1	Ninguno	Ninguno	100	0,9
Material Compuesto del Ej. Comp. A	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	Ninguno	78,5/21,5	0,813
Material Compuesto del Ej. Comp. B	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Ninguno	91/9	0,816
Material Compuesto del Ejemplo 1	Burbujas de Vidrio del Ej. 1	Ninguno	85/15	0,813
Material Compuesto del Ejemplo 2	Burbujas de Vidrio del Ej. 2	Ninguno	91/9	0,816
Ejemplo de Control 2	Ninguno	Amplify GR 216	90/0/10	0,897
Material Compuesto del Ejemplo Comp. C	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	Amplify GR 216	68,5/21,5/10	0,811
Material Compuesto del Ej. Comp. D	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Amplify GR 216	81/9/10	0,814
Material Compuesto del Ejemplo 3	Burbujas de Vidrio del Ej. 1	Amplify GR 216	75/15/10	0,811
Material Compuesto del Ejemplo 4	Burbujas de Vidrio del Ej. 2	Amplify GR 216	81/10/9	0,814
Ejemplo de Control 3	Ninguno	Ninguno	100	1,14
Material Compuesto del Ej. Comp. E	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	Ninguno	80,54/19,46	0,970
Material Compuesto del Ej. Comp. F	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Ninguno	90,85/9,15	0,985
Material Compuesto del Ejemplo 5	Burbujas de Vidrio del Ej. 1	Ninguno	85/15	0,970
Material Compuesto del Ejemplo 6	Burbujas de Vidrio del Ej. 2	Ninguno	90/10	0,986

15 Tabla 5. Resistencia al impacto, módulo de flexión, resistencia a la tracción e índice del flujo de fusión.

Ejemplos	Resistencia al impacto (J/m ²)	Módulo de flexión (MPa) [kpsi]	Resistencia a la tracción (MPa) [kpsi]	MFR (g/10 min)
Ejemplo de Control 1	2952	597,91 [86,72]	30,34 [4,4]	4,774
Material Compuesto del Ej. Comp. A	1405	982,50 [142,5]	17,24 [2,5]	2,141
Material Compuesto del Ej. Comp. B	1603	700,78 [101,64]	22,75 [3,3]	2,968
Material Compuesto del Ejemplo 1	1491	775,93 [112,54]	19,99 [2,9]	2,522
Material Compuesto del Ejemplo 2	1681	787,24 [114,18]	22,06 [3,2]	2,943
Ejemplo de Control 2	7686	564,96 [81,94]	26,20 [3,8]	4,559
Material Compuesto del Ej. Comp. C	2810	648,93 [94,12]	20,68 [3,0]	1,505
Material Compuesto del Ej. Comp. D	2998	602,33 [87,36]	22,75 [3,3]	2,688
Material Compuesto del Ejemplo 3	2898	591,43 [85,78]	21,37 [3,1]	2,234
Material Compuesto del Ejemplo 4	3168	671,55 [97,4]	22,75 [3,3]	2,563
Ejemplo de Control 3	4288	3939,66 [271,4]	67,71 [9,82]	47,0
Material Compuesto del Ej. Comp. E	1793	2602,77 [377,5]	55,16 [8,0]	19,2

ES 2 716 557 T3

Material Compuesto del Ej. Comp. F	1976	2129,10 [308,8]	65,50 [9,5]	27,3
Material Compuesto del Ejemplo 5	1924	2441,43 [354,1]	59,29 [8,6]	21,1
Material Compuesto del Ejemplo 6	1937	2155,99 [312,7]	64,81 [9,4]	26,7

5 Se midió la densidad de la ceniza para microesferas (puras), gránulos (después de la extrusión), y placas moldeadas por inyección preparadas como se describe en Material Compuesto de los Ejemplos Comparativos A-F y Material Compuesto de los Ejemplos 1-6. Se calculó la diferencia entre la densidad inicial (medida para microesferas) y la densidad final (medida para gránulos y/o placas) y se expresa como % de aumento de densidad. La densidad inicial (g/cm^3), la densidad de ceniza (g/cm^3) y el aumento de densidad (%) se recogen en la Tabla 6, a continuación.

Tabla 6. Densidad, densidad de ceniza y aumento de densidad con placas moldeadas por inyección.

Ejemplos	Burbujas de vidrio	Gránulos extrudidos		Placas inyectadas	
	Densidad (g/cm^3)	Densidad de ceniza (g/cm^3)	Aumento de densidad (%)	Densidad de ceniza (g/cm^3)	Aumento de densidad (%)
Material Compuesto del Ej. Comp. A	0,601	0,674	12,07	0,685	13,97
Material Compuesto del Ej. Comp. B	0,422	0,551	30,53	0,651	54,28
Material Compuesto del Ejemplo 1	0,526	0,596	9,16	0,605	10,77
Material Compuesto del Ejemplo 2	0,420	0,515	22,67	0,527	25,50
Material Compuesto del Ej. Comp. C	0,601	0,658	9,39	0,662	10,11
Material Compuesto del Ej. Comp. D	0,422	0,519	23,11	0,641	51,96
Material Compuesto del Ejemplo 3	0,526	0,584	6,94	0,600	9,86
Material Compuesto del Ejemplo 4	0,420	0,493	17,36	0,527	25,40
Material Compuesto del Ej. Comp. E	0,601	0,666	6,48	0,678	7,67
Material Compuesto del Ej. Comp. F	0,422	0,524	10,18	0,603	18,06
Material Compuesto del Ejemplo 5	0,526	0,589	6,34	0,592	6,58
Material Compuesto del Ejemplo 6	0,42	0,495	7,5	0,544	12,35

10 Los gránulos de los materiales compuestos se sometieron a 4 presiones de compresión diferentes, como se ha descrito anteriormente. La densidad de ceniza se midió para las placas de compresión y se recoge en la Tabla 7, a continuación.

15 Tabla 7. Densidad de ceniza medida después del moldeo por compresión.

Ejemplos	Densidad de ceniza de las placas de compresión (g/cm^3)			
	10.000 PSI (69 MPa)	15.000 (103 MPa)	20.000 (138 MPa)	25.000 (172 MPa)
Material Compuesto del Ejemplo Comp. A	0,682	0,699	0,714	0,735
Material Compuesto del Ejemplo Comp. B	0,601	0,679	0,787	0,854
Material Compuesto del Ejemplo 1	0,596	0,597	0,601	0,623
Material Compuesto del Ejemplo 2	0,517	0,518	0,533	0,601

20 Esta descripción puede tomar varias modificaciones. Por tanto, esta descripción no está limitada a las realizaciones descritas anteriormente sino que debe estar controlada por las limitaciones establecidas en las siguientes reivindicaciones y cualquier equivalente de las mismas. Esta descripción se puede practicar adecuadamente en ausencia de cualquier elemento no descrito específicamente en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una densidad real promedio de hasta 0,55 gramos por centímetro cúbico y una distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen en un intervalo de 15 micrómetros a 40 micrómetros, en donde una presión hidrostática a la que colapsa el diez por ciento en volumen de la primera pluralidad de burbujas de vidrio es de al menos 100 megapascales.
- 10 2. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la reivindicación 1, en donde el tamaño medio está en un intervalo de 15 micrómetros a 25 micrómetros, y en donde la distribución de tamaño además comprende hasta un veinte por ciento en número de las burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros.
- 15 3. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la reivindicación 1, en donde la densidad real promedio es de hasta 0,45 gramos por centímetro cúbico, y en donde el tamaño medio está en un intervalo de 15 micrómetros a 25 micrómetros.
- 20 4. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la reivindicación 1 o 3, en donde la distribución de tamaño además comprende hasta un cuarenta por ciento en número de las burbujas de vidrio que tienen un tamaño de hasta diez micrómetros.
- 25 5. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende un óxido de metal alcalinotérreo y un óxido de metal alcalino en una relación en peso en un intervalo de 1,2:1 a 3:1.
- 30 6. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende B₂O₃ en un intervalo del 2 al 6 por ciento en peso, basado en el peso total de las burbujas de vidrio y/o en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende hasta el 5 por ciento en peso de Al₂O₃, basado en el peso total de las burbujas de vidrio.
- 35 7. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las burbujas de vidrio tienen una composición de vidrio que comprende SiO₂ en un intervalo del 70 al 80 por ciento en peso, óxido de metal alcalinotérreo en un intervalo del 8 al 15 por ciento en peso, y óxido de metal alcalino en un intervalo del 3 al 8 por ciento en peso, estando basado cada porcentaje en peso en el peso total de las burbujas de vidrio.
- 40 8. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio es una fracción graduada que puede prepararse clasificando una segunda pluralidad de burbujas de vidrio, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un mayor porcentaje de burbujas de vidrio con un tamaño de hasta diez micrómetros que la primera pluralidad de burbujas de vidrio.
- 45 9. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la reivindicación 8, en donde la segunda pluralidad de burbujas de vidrio tiene un tamaño medio mayor que la primera pluralidad de burbujas de vidrio.
- 50 10. Una primera pluralidad de burbujas de vidrio según la reivindicación 8 o 9, en donde la fracción graduada se puede obtener recogiendo burbujas de vidrio que están distribuidas de 1 micrómetro a 32 micrómetros.
- 55 11. Un material compuesto que comprende un polímero y una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 12. El material compuesto según la reivindicación 11, en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio está presente en el material compuesto a un nivel de hasta el 40 por ciento en peso, basado en el peso total del material compuesto.
- 65 13. Un método de fabricación de una primera pluralidad de burbujas de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el método:

proporcionar una segunda pluralidad de burbujas de vidrio que tienen una segunda distribución de tamaño que comprende un tamaño medio en volumen, un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, y un número de burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño; y

eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, en donde después de eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño, queda una primera pluralidad de burbujas de vidrio, y en donde la primera pluralidad de burbujas de vidrio tiene un número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño que es

menor que el número de burbujas de vidrio de hasta diez micrómetros de tamaño de la segunda pluralidad de burbujas de vidrio.

- 5 14. El método según la reivindicación 13, que además comprende eliminar al menos una parte de las burbujas de vidrio de al menos 40 micrómetros de tamaño.