

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 941**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08	(2006.01)
C08K 9/06	(2006.01)
C08K 7/06	(2006.01)
F42B 12/74	(2006.01)
G21F 1/10	(2006.01)
A01K 95/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2004 PCT/US2004/037931**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2005 WO05049714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2004 E 04810911 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 1689811**

54 Título: **Composite de metal y polímero que posee propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

14.11.2003 US 520507 P
14.05.2004 US 571060 P
14.05.2004 US 571456 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2019

73 Titular/es:

WILD RIVER CONSULTING GROUP, LLC (100.0%)
1700 Buerkle Road
White Bear Lake, MN 55110, US

72 Inventor/es:

HEIKKILA, KURT, E.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 716 941 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

Composite de metal y polímero que posee propiedades mejoradas

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un método de extrusión de un composite de polímero-metal que posee propiedades mejoradas extruible mediante nuevas interacciones de los componentes. El método se puede usar para extruir el material composite en formas útiles. Los materiales composite de polímeros-metal de alta densidad extruidos no son mezclas simples, pero obtienen propiedades químicas, eléctricas y mecánicas mejoradas a partir de una extrusión de una combinación única de una matriz de material particulado metálico y material polimérico que optimiza las propiedades del composite mediante la combinación de materiales de polímero y metal combinados.

15 **Antecedentes de la invención**

Se ha prestado mucha atención a la creación de materiales composite con propiedades únicas. Incluido en esta clase de materiales se encuentra un material de alta densidad con propiedades mejoradas. Como ejemplo, el plomo se ha usado comúnmente en aplicaciones que requieren un material de alta densidad. Las aplicaciones de materiales de alta densidad incluyen perdigones, otros proyectiles balísticos, señuelos de pesca, pesos de pesca, pesos de ruedas y otras aplicaciones de alta densidad. El plomo también se ha usado en aplicaciones que requieren propiedades distintas a la densidad, incluso en el blindaje contra la radiación debido a su resistencia a las características de radiación α , β y γ , EMI y maleabilidad. Los pesos de pesca de presión fabricados de plomo permiten al usuario agarrar fácilmente el peso en una línea de pesca sin herramientas o grandes dificultades. En el caso de perdigones, u otros proyectiles balísticos, el plomo ofrece la densidad, la fuerza de penetración y la maleabilidad necesarias para lograr una gran precisión y un desgaste mínimo del cañón. El plomo ha sido una opción principal tanto para aplicaciones de caza como militares. El plomo tiene inconvenientes tóxicos bien conocidos en los usos finales de perdigones y proyectiles. Muchas jurisdicciones en los Estados Unidos y en otros lugares han considerado seriamente prohibir la venta y el uso de granallas de plomo y pesas de plomo debido a las crecientes concentraciones de plomo en los lagos y la mortalidad resultante en las poblaciones naturales. El uranio empobrecido, también usado en proyectiles, tiene problemas de trabajabilidad, toxicidad y radiación.

Los materiales composite se han sugerido como un reemplazo para el plomo y otros materiales de alta densidad. Los materiales composite se han fabricado durante muchos años combinando generalmente dos materiales diferentes para obtener propiedades beneficiosas de ambos. Un verdadero composite es único ya que la interacción de los materiales proporciona las mejores propiedades de ambos componentes. Muchos tipos de materiales composite son conocidos y no son simples mezclas. En general, la técnica reconoce que la combinación de metales de ciertos tipos y en proporciones que forman una aleación proporciona propiedades únicas en materiales de metal/de aleación de metal. Los composite metálicos/cerámicos se han fabricado normalmente, lo que implica la combinación de material particulado metálico o fibra con materiales arcillosos que se pueden cocer en un composite metálico/cerámico.

La combinación típica de una fase de polímero termoplástico o termoendurecido con un polvo o fibra de refuerzo produce una gama de materiales rellenos y, en las condiciones correctas, puede formar un verdadero composite polimérico. Un polímero relleno, con el aditivo como una carga, no puede mostrar propiedades compuestas. Un material de carga comprende normalmente materiales inorgánicos que actúan bien como pigmentos o extensores para los sistemas poliméricos. Se ha fabricado una gran variedad de composite reforzados con fibras para obtener, por lo general, propiedades de refuerzo de fibra para mejorar las propiedades mecánicas del polímero en un composite único.

Se han sugerido mezclas de polímeros metálicos en los que se ha dispersado un material metálico finamente dividido, un polvo metálico o fibra en un polímero. Un subconjunto de materiales poliméricos rellenos son mezclas de polímeros metálicos en los que se dispersa un material metálico, un material particulado metálico o fibra en un polímero. La gran mayoría de estos materiales son mezclas y no son verdaderos composite. Las mezclas suelen ser fácilmente separables en las partes constituyentes y muestran las propiedades de los componentes. Un verdadero composite resiste la separación y muestra propiedades mejoradas de los materiales de entrada. Un verdadero composite no muestra las propiedades de los componentes individuales. Tarlow, patente de Estados Unidos n.º 3.895.143, enseña un material laminar que comprende látex elastomérico que incluye fibras inorgánicas dispersas y partículas metálicas finamente divididas. Bruner *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 2.748.099, enseña un material de nylon que contiene cobre, aluminio o grafito con el fin de modificar las propiedades térmicas o eléctricas del material, pero no la densidad de la mezcla. Sandbank, patente de Estados Unidos n.º 5.548.125, enseña un artículo de ropa que comprende un polímero flexible con un porcentaje en volumen relativamente pequeño de tungsteno con el fin de obtener un blindaje contra la radiación. Belanger *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 5.237.930, desvela una munición práctica que contiene polvo de cobre y un polímero termoplástico, normalmente un material de nylon. Epson Corporation, documento JP 63-273664 A, muestra una poliamida que contiene fibra de vidrio y silicato metálico, triquitas de punto apretado y otros materiales como un composite que contiene metal. Bray *et al.*, patentes de Estados Unidos n.º 6.048.379 y 6.517.774, desvelan un intento de producir materiales composite de polímero de

tungsteno. Las divulgaciones de patentes combinan polvo de tungsteno con un tamaño de partículas inferior a 10 micrómetros, opcionalmente con otros componentes y un polímero o una fibra metálica. Los materiales vendidos por Bray *et al.*, el cesionario y los materiales desvelados en la patente no alcanzan una densidad superior a 10,0 g-cm⁻³.

- 5 Si bien se ha realizado una cantidad sustancial de trabajo con respecto a los materiales composite en general, los materiales composite metálicos de alta densidad no se han obtenido con una densidad superior a 10 gramos-cm⁻³. El aumento de la densidad de estos materiales introduce propiedades mecánicas únicas en el composite y, cuando se usa, obtiene propiedades que no están presentes en los materiales composite de densidad más baja. Existe una necesidad sustancial de un material extruible que tenga alta densidad, baja toxicidad, y propiedades mejoradas en
- 10 términos de propiedades eléctricas/magnéticas, maleabilidad, procesabilidad térmica, particularmente usando equipos de procesamiento térmico existente, y propiedades viscoelásticas.

Los documentos WO 98/00462, US 5.237.930, US 4.949.645, WO 93/05101, US 5.278.219 y GB 2 179 664 describen cada uno materiales que comprenden un metal y un polímero.

15

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a un composite viscoelástico de metal y polímero que tiene propiedades mejoradas con respecto a los materiales de la técnica anterior. El material de la invención, a través de una selección de la

20 distribución del tamaño de partículas metálicas, el polímero y las condiciones de procesamiento, alcanza una densidad mejorada u otras propiedades a través de la minimización del volumen excluido relleno de polímero del composite. Los materiales composite resultantes superan a los composite de la técnica anterior en términos de densidad, toxicidad reducida, maleabilidad mejorada, ductilidad mejorada, propiedades viscoelásticas mejoradas (tal como módulo de tracción, módulo de almacenamiento, deformación elástico-plástica y otros), propiedades

25 eléctricas/magnéticas y las propiedades de moldeo a máquina reducen esencialmente el desgaste en el equipo de procesamiento. Se han producido verdaderos composite y se pueden obtener propiedades viscoelásticas. Se ha producido un composite usando un modificador interfacial para mejorar la asociación del material particulado con el polímero. Se ha descubierto que los materiales composite de la invención pueden tener un nivel diseñado de densidad, propiedades mecánicas o propiedades eléctricas/magnéticas a partir de una combinación cuidadosa de la composición. Las novedosas propiedades viscoelásticas hacen que los materiales sean útiles en varios usos que no

30 están rellenos con composite y proporciona un material fácil de fabricar y conformar en formas útiles. Se ha descubierto que la densidad y la viscoelasticidad del polímero medidas como alargamiento son propiedades útiles y parámetros predictivos útiles de un verdadero composite en esta tecnología. En la producción de propiedades mejoradas útiles, el empaquetado del tamaño y la distribución de partículas seleccionado y la selección del material particulado o material particulado metálico mezclado, obtendrá las propiedades mejoradas. Como tal, la densidad

35 puede usarse como un predictor de la mejora de otras propiedades útiles. Los composite de metal único y metal mezclado se pueden adaptar para aumentar varias propiedades que incluyen, entre otros, densidad, color, magnetismo, conductividad térmica, conductividad eléctrica y otras propiedades físicas. El uso de composiciones que comprenden un modificador interfacial demuestra la utilización mejorada de las propiedades del material y el rendimiento mejorado, tal como el alargamiento y otras propiedades. Los composite de metal y polímero de la invención pueden extruirse en un material de alta densidad que comprende un material particulado metálico de alta densidad de tamaño de partículas y distribución de tamaño definidos, un polímero, y un material modificador interfacial.

- 45 Un material particulado metálico seleccionado que tiene un tamaño de partículas y una distribución de tamaño específicos se selecciona con un polímero termoplástico para formar un composite mejorado. Dichas partículas pueden tener una circularidad definida que promueve el desarrollo máximo de la propiedad.

Se usa un modificador interfacial para asegurar que las proporciones del material particulado metálico y polímero obtengan el volumen mínimo excluido relleno de polímero, las densidades de empaquetado de material particulado más altas, las propiedades del material composite de polímero maximizadas y obtengan la máxima utilización de

50 materiales. Los materiales de alta densidad de la invención pueden contener pigmentos u otros ingredientes para modificar la apariencia visual de los materiales. El material particulado metálico mezclado, los composite bimetálicos (p. ej., WC) o de metal de aleaciones se pueden usar para adaptar las propiedades para usos específicos. Estas propiedades incluyen, entre otros, la densidad, las propiedades térmicas, tales como la conductividad, las propiedades magnéticas, las propiedades eléctricas, tales como la conductividad, el color, etc. Estos materiales y la combinación de materiales se pueden usar como estructuras electroquímicas de estado sólido (p. ej., baterías) y semiconductoras. Los materiales preferidos de metal y polímero de densidad más alta también se pueden combinar con uno o más polímeros y uno o más materiales particulados metálicos para obtener composite únicos. Un metal

60 secundario se puede combinar con un metal de alta densidad. Un composite puede comprender varias diferentes combinaciones de metales y polímeros. El material particulado metálico puede contener dos materiales particulados metálicos de diferentes metales, teniendo cada metal una densidad relativamente alta. En otra realización, el material particulado metálico puede comprender un material particulado metálico de alta densidad y un metal secundario. Otros metales útiles de la presente divulgación se refieren a un metal que, por sí mismo, no puede alcanzar una densidad superior a 10 en el material composite, pero puede proporcionar propiedades útiles al composite en su conjunto. Dichas propiedades pueden incluir propiedades eléctricas, propiedades magnéticas,

65

propiedades físicas, incluida la conductividad térmica, el blindaje acústico, etc. Los ejemplos de dichos metales secundarios incluyen, entre otros, hierro, cobre, níquel, cobalto, bismuto, estaño, cadmio y zinc. Los materiales de la invención permiten a los ingenieros de diseño la flexibilidad para adaptar el composite a los usos finales y evitar el uso de materiales tóxicos o radioactivos a menos que se desee. Ya no se necesita plomo o uranio empobrecido en sus aplicaciones típicas ahora que los composite densos de la invención están disponibles. En otras aplicaciones en las que se necesita cierto nivel de toxicidad o radiación, los composite de la invención se pueden usar con éxito con las propiedades deseadas diseñadas en el material.

Brevemente, usando la tecnología de la invención, los composite de metal-polímero de la invención pueden proporcionar propiedades mejoradas de composite poliméricos. Un material importante comprende un composite que tiene una densidad superior a 10 g-cm^{-3} o superior, normalmente superior a $11,7 \text{ g-cm}^{-3}$, superior a $12,5 \text{ g-cm}^{-3}$ o superior a $16,0 \text{ g-cm}^{-3}$. El composite comprende un material particulado metálico de alta densidad, un polímero y, un material modificador interfacial. Las composiciones de la invención también pueden contener otros aditivos tales como un indicador visual, marcador fluorescente, tinte o pigmento en una cantidad de al menos aproximadamente 0,01 a 5 % en peso. Los composite de la invención pueden comprender aproximadamente 47 a 90 % en volumen de metal, 0,5 a 15 % en peso de polímero, 10 a 53 % en volumen de polímero en el composite. En la presente divulgación, se confía en la densidad como una propiedad importante que se puede adaptar en el composite, pero otras propiedades útiles se pueden diseñar en el composite.

Los composite de metal-polímero que poseen propiedades mejoradas pueden fabricar por formación en fusión, preferentemente por extrusión, un composite extruible. En el composite, el material particulado metálico se obtiene con el empaquetado más alto posible mediante una selección cuidadosa del tamaño de partículas y la distribución del tamaño. El volumen excluido en el material particulado está esencialmente ocupado por completo por el polímero sin reducir la densidad del composite. El uso de un metal finamente dividido, seleccionado cuidadosamente, el empaquetado del material particulado y la combinación de las partículas con solo el polímero suficiente para que solo el volumen excluido (el espacio que queda después del empaquetado de la distribución de partículas) del material particulado se llene pueden optimizar la alta densidad del material composite. Se selecciona un material particulado metálico, o combinación de materiales particulados metálicos, teniendo una densidad absoluta de metal superior a aproximadamente 4 g-cm^{-3} , superior a 7 g-cm^{-3} , superior a 10 g-cm^{-3} y a menudo superior a 16 g-cm^{-3} . El material particulado tiene un tamaño y una distribución de tamaño de partículas seleccionados que se combina con un polímero seleccionado para compatibilidad y mayor densidad y capacidad de procesamiento. A medida que el material particulado metálico y el componente polimérico aumentan en densidad, el material composite aumenta en densidad. La densidad final del composite se controla adicionalmente por la eficiencia en el empaquetado del material particulado metálico en el composite y la eficiencia asociada en el llenado de los vacíos no ocupados en el material particulado densamente empaquetado con material polimérico de alta densidad. Se obtiene un composite verdadero procesando cuidadosamente el polímero combinado y el material particulado polimérico hasta que la densidad alcance un nivel que muestre que el uso de un modificador interfacial para promover la formación del composite produzca un mejor desarrollo de propiedades y una alta densidad. En la presente divulgación, se confía en la densidad como una propiedad importante que se puede adaptar en el composite, pero otras propiedades útiles se pueden diseñar en el composite.

Un composite es más que una simple mezcla. Un composite se define como una combinación de dos o más sustancias entremezcladas con varios porcentajes de composición, en la que cada componente conserva sus propiedades originales esenciales. Una combinación controlada de materiales distintos da como resultado propiedades que son superiores a las de sus constituyentes. En una mezcla simple, el material mezclado tiene poca interacción y poca mejora de propiedades. Uno de los materiales se elige para aumentar la rigidez, la resistencia o la densidad. Los átomos y las moléculas pueden formar enlaces con otros átomos o moléculas usando varios mecanismos. Dicha unión puede ocurrir entre la nube de electrones de un átomo o superficies moleculares, incluidas las interacciones molécula-molécula, las interacciones átomo-molécula y las interacciones átomo-átomo. Cada mecanismo de unión implica fuerzas y dimensiones características entre los centros atómicos incluso en interacciones molécula-molécula. El aspecto importante de dicha fuerza de unión es la resistencia, la variación de la fuerza de adhesión a lo largo de la distancia y la direccionalidad. Las fuerzas principales en dicha unión incluyen la unión iónica, la unión covalente y los tipos de unión de van der Waals (VDW). Los radios iónicos y la unión se producen en especies iónicas tales como Na^+Cl^- , Li^+F^- . Tales especies iónicas forman enlaces iónicos entre los centros atómicos. Dicha unión es sustancial, a menudo esencialmente superior a 100 kJ-mol^{-1} , con frecuencia superior a 250 kJ-mol^{-1} . Además, la distancia interatómica para los radios iónicos tiende a ser pequeña y del orden de $1\text{-}3 \text{ \AA}$. Los resultados de enlace covalente de la superposición de las nubes de electrones que rodean los átomos forman un enlace covalente directo entre los centros atómicos. Las resistencias de los enlaces covalentes son sustanciales, son aproximadamente equivalentes a los enlaces iónicos y tienden a tener distancias interatómicas algo más pequeñas.

Los diversos tipos de fuerzas de van der Waals son diferentes a los enlaces covalentes e iónicos. Estas fuerzas de van der Waals tienden a ser fuerzas entre moléculas, no entre centros atómicos. Las fuerzas de van der Waals se dividen normalmente en tres tipos de fuerzas que incluyen fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión y enlaces de hidrógeno. Las fuerzas dipolo-dipolo son una fuerza de van der Waals que surge de variaciones temporales o permanentes en la cantidad o distribución de carga en una molécula.

Resumen de fuerzas e interacciones químicas

Tipo de interacción	Resistencia	Naturaleza de unión	Resistencia proporcional a:
Enlace covalente	Muy fuerte	Intervalo comparativamente largo	r^{-1}
Enlace iónico	Muy fuerte	Intervalo comparativamente largo	r^{-1}
Ion-dipolo	Fuerte	Intervalo corto	r^{-2}
Dipolo-dipolo VDW	Moderadamente fuerte	Intervalo corto	r^{-3}
Dipolo inducido por iones VDW	Débil	Intervalo muy corto	r^{-4}
Dipolo inducido por iones VDW	Muy débil	Intervalo extremadamente corto	r^{-6}
Fuerzas de dispersión de London VDW	muy débil ^a	Intervalo extremadamente corto	r^{-6}

^aPuesto que las fuerzas de London VDW aumentan con el tamaño creciente y no existe un límite al tamaño de las moléculas, estas fuerzas pueden volverse bastante fuertes. En general, sin embargo, son muy débiles.

5 Las estructuras de dipolo surgen por la separación de cargas en una molécula, creando un extremo opuesto general o parcialmente positivo y uno general o parcialmente negativo. Las fuerzas surgen de la interacción electrostática entre la molécula negativa y las regiones positivas. El enlace de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo entre un átomo de hidrógeno y una región electronegativa en una molécula, que normalmente comprende un sitio de oxígeno, flúor, nitrógeno u otro sitio relativamente electronegativo (en comparación con H). Estos átomos alcanzan una carga negativa dipolo que atrae una interacción dipolo-dipolo con un átomo de hidrógeno que tiene una carga positiva. La fuerza de dispersión es la fuerza de van der Waals que existe entre moléculas no cargadas esencialmente no polares. Mientras esta fuerza ocurre en moléculas no polares, la fuerza surge del movimiento de los electrones en la molécula. Debido a la rapidez del movimiento dentro de la nube de electrones, la molécula no polar alcanza una carga instantánea pequeña pero significativa, ya que el movimiento de electrones provoca un cambio temporal en la polarización de la molécula. Estas pequeñas fluctuaciones en la carga resultan en la porción de dispersión de la fuerza de van der Waals.

Dichas fuerzas de VDW, debido a la naturaleza del dipolo o la polarización fluctuante de la molécula, tienden a tener una fuerza de adherencia baja, normalmente 50 kJ mol^{-1} o menos. Además, el intervalo en el que la fuerza se vuelve atractiva también es esencialmente superior al enlace iónico o covalente y tiende a ser de aproximadamente $1,5\text{-}10 \text{ \AA}$.

En los materiales composite de van der Waals de esta invención, se ha descubierto que la combinación única de partículas metálicas, el tamaño de partículas variable del componente metálico, la modificación interfacial de la interacción entre el material particulado y el polímero, dan como resultado la creación de una única unión de Van der Waals. Las fuerzas de van der Waals surgen entre los átomos/cristales metálicos en el material particulado y se crean mediante la combinación del tamaño de partículas, el polímero y los modificadores interfaciales en el composite metal/polímero. En el pasado, los materiales que se caracterizan como "composite" han comprendido simplemente un polímero relleno de material particulado con poca o ninguna interacción de van der Waals entre el material de relleno particulado. En la invención, la interacción entre la selección del tamaño de partículas, la distribución y el polímero, y el modificador interfacial permite que el material particulado alcance una distancia intermolecular que crea una fuerza de adherencia sustancial de Van der Waals. Los materiales de la técnica anterior que tienen pocas propiedades viscoelásticas, no consiguen una estructura de composite verdadero. Esto lleva a la conclusión de que esta distancia intermolecular no se alcanza en la técnica anterior. En la discusión anterior, el término "molécula" se puede usar para referirse a con una partícula de metal, comprendiendo una partícula cristal metálico o un agregado de metal amorfo, otras unidades moleculares o atómicas o subunidades de metal o mezclas de metales. En los composite de la invención, las fuerzas de van der Waals se producen entre recogidas de átomos metálicos que actúan como "moléculas" en forma de cristales u otros agregados de átomos metálicos.

El composite de la invención se caracteriza por un composite que tiene fuerzas intermoleculares entre materiales particulados metálicos que están en el intervalo de la resistencia de van der Waals, es decir, entre aproximadamente 5 y aproximadamente $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una dimensión de enlace de $3\text{-}10 \text{ \AA}$. El material particulado metálico en el composite de la invención tiene un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros, una distribución del tamaño de partículas, tal que al menos 5% en peso de material particulado en el intervalo de aproximadamente 10 a 70 micrómetros y al menos 5% en peso de material particulado en el intervalo de 70 a 250 micrómetros. El composite puede tener una fuerza de adherencia por dispersión de van der Waals entre moléculas en partículas adyacentes de menos de aproximadamente $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una dimensión de enlace de $1,4$ a $1,9 \text{ \AA}$ o menos de aproximadamente $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la dimensión de enlace de van der Waals es de aproximadamente $1,5$ a $1,8 \text{ \AA}$.

50

La mayoría de los composite tienen dos materiales constituyentes: un aglutinante o matriz, y refuerzo. El refuerzo es generalmente mucho más fuerte y más rígido que la matriz, y le da al composite sus buenas propiedades. La matriz contiene los refuerzos en un patrón ordenado de alta densidad. Debido a que los refuerzos pueden ser discontinuos, la matriz también puede ayudar a transferir la carga entre los refuerzos. El procesamiento puede ayudar en la mezcla y el llenado del metal de refuerzo. Para ayudar en la mezcla, un modificador interfacial puede ayudar a superar las fuerzas que impiden que la matriz forme una fase esencialmente continua del composite. Los composite pueden fabricarse con ciertos polímeros con poco o ningún modificador. Las propiedades del composite surgen de la asociación íntima obtenida mediante el uso de un procesamiento y fabricación cuidadosos. Un modificador interfacial en la presente invención es un material orgánico que proporciona un revestimiento exterior sobre el material particulado que promueve la asociación estrecha del polímero y el particulado. El modificador se usa en una cantidad de 0,005 a 4 % en peso.

Para los fines de la presente divulgación, el término "metal" se refiere al metal en un estado de oxidación, aproximadamente 0, con hasta 25 % en peso o aproximadamente 0,001 a 10 % en peso como un óxido o un contaminante metálico o no metálico, no asociado con agentes iónicos, covalentes o quelantes (complejación). Para el fin de la presente divulgación, el término "particulado" se refiere normalmente a un material hecho en un producto que tiene un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros (un tamaño de partículas superior a aproximadamente 10 micrómetros significa que una pequeña porción de material particulado es inferior a 10 micrómetros, de hecho, inferior a 10 % en peso del material particulado y, a menudo, menos del 5 % en peso del material particulado es inferior a 10 micrómetros). Se elige un material particulado que contenga al menos 5 % en peso de material particulado en el intervalo de 10 a 70 micrómetros y al menos 5 % en peso de material particulado en el intervalo de 70 a 250 micrómetros. En esta invención, las fuentes de material particulado pueden comprender dos, tres o más materiales particulados, en una combinación de metales de diferente naturaleza química y física.

Normalmente, los materiales composite de la invención se fabrican usando un proceso de extrusión por fusión (también se puede usar el moldeo por compresión y por inyección) y también se usan en la formación de productos usando un procesamiento por fusión. Normalmente, en la fabricación de los materiales de alta densidad de la invención, un material metálico finamente dividido del tamaño de partícula y la distribución del tamaño seleccionados correctamente se combina en condiciones de calor y temperatura con un material polimérico normalmente termoplástico, se procesa hasta que el material alcanza una densidad máxima. La densidad puede ser de al menos 4 g-cm^{-3} , superior a 7 g-cm^{-3} , superior a 11 g-cm^{-3} , preferentemente superior a 13 g-cm^{-3} , más preferentemente superior a 16 g-cm^{-3} con propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas o catalíticas mejoradas que indican una verdadera formación de composite. Estos materiales y la combinación de materiales se pueden usar como estructuras electroquímicas en estado sólido (p. ej., baterías) y semiconductoras. Alternativamente, en la fabricación del material, el metal o el polímero termoplástico se pueden combinar con agentes de modificación interfacialmente (modificadores interfaciales) y los materiales modificados pueden procesarse por fusión en el material. El modificador interfacial puede hacer que la superficie del material particulado sea más compatible con el polímero. Una vez que el material alcanza una densidad suficiente y otras propiedades, el material puede extruirse directamente en un producto final o en un gránulo, pastilla, oblea u otra materia prima de producción fácilmente procesada. El producto final o la pastilla o gránulo intermedio se pueden fabricar mediante técnicas de procesamiento por extrusión. En la fabricación de productos útiles con los composite de la invención, el composite fabricado se puede obtener en cantidades apropiadas, someter a calor y presión, normalmente en equipos de extrusión y luego moldearse por inyección, moldearse por compresión o extruirse en una forma útil apropiada que tenga la cantidad correcta de materiales en la configuración física apropiada. En el diseño apropiado del producto, durante la fabricación del composite o durante la fabricación del producto, un pigmento u otro material colorante puede ser añadido al equipo de procesamiento. Una ventaja de este material es que un tinte o pigmento inorgánico se puede co-procesar dando como resultado un material que no necesita pintura o recubrimiento exterior para obtener una apariencia atractiva o decorativa. Los pigmentos se pueden incluir en la combinación de polímeros, se pueden distribuir uniformemente por todo el material y pueden dar como resultado una superficie que no puede astillarse, dejar una marca o perder su aspecto decorativo. Un material de pigmento útil comprende dióxido de titanio (TiO_2). Este material es extremadamente no tóxico, es un material particulado metálico finamente dividido de color blanco brillante que se puede combinar fácilmente con materiales particulados de metal y/o composite poliméricos para mejorar la densidad del material composite y para proporcionar un tono blanco al material composite definitivo.

También se ha descubierto que una combinación bimetálica o una combinación de tres o más materiales particulados metálicos puede obtener importantes propiedades del composite de los metales combinados en una estructura del composite polimérico. Por ejemplo, un composite a base de tungsteno u otro metal de alta densidad se puede combinar con un segundo metal que proporciona al material de tungsteno no tóxico relativamente estable, propiedades adicionales que incluyen un bajo grado de radiación en forma de partículas alfa, beta o gamma, un bajo grado de citotoxicidad deseada, un cambio en la apariencia u otras propiedades beneficiosas. Una ventaja de un composite bimetálico se obtiene mediante la selección cuidadosa de las proporciones que resultan en una densidad adaptada para un uso final particular. Por ejemplo, un composite a base de cobre/tungsteno se puede producir con una densidad teórica, por ejemplo, con un fluoropolímero o fluorocarbono que puede variar de 7 g-cm^{-3} a $11,4 \text{ g-cm}^{-3}$. Por ejemplo, un composite a base de tantalio/tungsteno se puede producir con una densidad teórica, por ejemplo, con un fluoropolímero que puede variar de 11 g-cm^{-3} a $12,2 \text{ g-cm}^{-3}$. Alternativamente, para otras aplicaciones, se puede fabricar un composite a base de iridio/tungsteno que, con un fluoropolímero o un elastómero de

fluropolímero, puede tener una densidad que varía de aproximadamente 12 g-cm^{-3} y aproximadamente $13,2 \text{ g-cm}^{-3}$. Cada uno de estos composite puede tener propiedades únicas o especiales. El material extruible que tiene una alta densidad que puede extruirse en formas útiles incluye un material que tiene una densidad del composite de aproximadamente 4 a 17 g-cm^{-3} , preferentemente de aproximadamente 6 a 16 g-cm^{-3} , a una velocidad de cizalla extruida, en un equipo de procesamiento común que varía de aproximadamente 10 s^{-1} a aproximadamente 500 s^{-1} , preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 s^{-1} a una temperatura superior a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ o aproximadamente de 150 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. El módulo de almacenamiento del composite (G') varía de aproximadamente 1200 a aproximadamente 14.000 MPa , preferentemente de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000 MPa y un módulo de tracción de al menos 70 MPa . Una característica importante del material extruible de la invención se refiere a la existencia de una deformación elástica-plástica y su relación de Poisson. Los materiales extruidos de la invención muestran una deformación elástica-plástica. Bajo una tensión que hace que el extruido se alargue, la estructura se deforma en un modo elástico hasta que alcanza un límite, después de lo cual se deforma en un modo plástico hasta que alcanza su límite y falla estructuralmente. Esta propiedad se muestra como el alargamiento de ruptura en el que el material se alarga bajo tensión en al menos un 10% antes de alcanzar un límite y romperse bajo tensión continua. El material preferido tiene una relación de Poisson normalmente superior a $0,3$ y preferentemente de aproximadamente $0,35$ a aproximadamente $0,65$. Tal relación de Poisson indica que puede extruirse con poca relajación elástica durante el procesamiento.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un artículo moldeado fabricado del material de la invención. Como ejemplo de una estructura que puede moldearse usando los diversos métodos descritos en la presente memoria, la prótesis endovascular es un ejemplo de un artículo con una estructura flexible que obtiene utilidad del material composite de metal-polímero de la invención.

Las Figuras 2-4 son estructuras extruidas que tienen miembros interconectados que cooperan para formar un aspecto abierto y uno cerrado.

Las Figuras 5-11 muestran datos que demuestran las propiedades viscoelásticas de la invención y la adaptabilidad de la tecnología para formar las propiedades deseadas en los materiales.

Las Figuras 12-14 son estructuras extruidas que tienen miembros interconectados que cooperan para formar un aspecto abierto y uno cerrado.

Las Figuras 15-17 son representaciones gráficas de datos de extrusión que muestran que el material de la invención puede extruirse en condiciones útiles de velocidad, temperatura y presión.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un material composite de metal-polímero que tiene propiedades potenciadas o mejoradas con respecto a los materiales de la técnica anterior. Los composite de metal único y metal mezclado se pueden adaptar para nuevas propiedades que incluyen densidad, color, magnetismo, conductividad térmica, conductividad eléctrica y otras propiedades físicas. El uso de composiciones adicionales que comprende un modificador interfacial demuestra una mejor utilización de las propiedades del material y un mejor rendimiento. Los composite preferidos se pueden combinar con uno o más polímeros de una distribución de peso molecular dada y uno o más materiales particulados metálicos con una distribución dada para obtener materiales composite únicos. La invención se refiere a una familia de materiales composite que tienen características del composite que superan la densidad y mejoran enormemente las propiedades viscoelásticas de los composite metálicos de la técnica anterior. Los materiales se pueden usar en aplicaciones que requieren propiedades de alta densidad, carácter viscoelástico, maleabilidad, ductilidad, conformabilidad y moldeo por extrusión. La invención proporciona específicamente materiales de alta densidad que comprenden un material particulado de metal de alta densidad o combinaciones de materiales particulados, una fase polimérica y un modificador interfacial que permite que el material particulado de polímero y metal interactúen para formar un composite con la naturaleza y el grado de propiedades deseados y para alcanzar la máxima densidad posible. Dichos materiales obtienen propiedades físicas superiores a los materiales de la técnica anterior, incluyendo densidad, color del módulo de almacenamiento, magnetismo, conductividad térmica, conductividad eléctrica y otras mejoras de propiedades físicas sin toxicidad o radiación residual características del plomo o uranio empobrecido, respectivamente, a menos que sean necesarios en una aplicación específica. Los materiales de la invención permiten al ingeniero de diseño la flexibilidad para adaptar el composite a usos finales y evitar el uso de materiales tóxicos o radioactivos a menos que se desee. El plomo o el uranio empobrecido ya no son necesarios en sus aplicaciones típicas.

Los materiales composite de la invención combinan un material particulado metálico a una densidad de compactación máxima que deja un volumen excluido y un material polimérico que ocupa esencialmente el volumen excluido, pero no más para obtener la mayor densidad posible de la composición del composite. La densidad de compactación (norma ASTM B527-93) se refiere a la forma en que se empaqueta el material. El empaquetado afecta el volumen excluido y un componente volumétrico que se incluye en el cálculo de la densidad. El tamaño de partículas y la distribución de tamaño del material particulado parece ser importante para alcanzar los materiales composite de mayor densidad de la invención. En la presente invención, el material particulado tiene un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros, una distribución del tamaño de partículas tal que sea al menos 5% en peso del material particulado en el intervalo de 10 a 70 micrómetros y al menos 5% de material particulado en el intervalo

de 70 a 250 micrómetros. Por debajo de 10 micrómetros, la capacidad de procesamiento del material como una mezcla homogénea se reduce y evita la asociación estrecha entre el material particulado metálico y el polímero. Además, el pequeño tamaño de partículas tiende a promover la incorporación de huecos dentro del composite. El material particulado o combinaciones superior a 10 micrómetros de tamaño parecen ser útiles para lograr una estrecha asociación entre el material particulado metálico y el material polimérico. También se ha hallado que es importante incluir un amplio intervalo de particulado. El material particulado metálico contiene al menos una cantidad eficaz de al menos un material particulado que tiene un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros (menos del 10 % en peso, a menudo menos del 5 % en peso del material particulado es inferior a 10 micrómetros). La distribución del tamaño debe incluir un amplio intervalo. Este conjunto de distribuciones amplias produce un material que se empaquetará y será fácilmente procesable. Se ha descubierto que esta distribución de tamaño variado favorece el empaquetado estrecho del particulado, reducción en el volumen de exclusión en el polímero y compatibilidad polimérica con partículas mejorada. Se ha hallado que esta distribución de partículas con una distribución de tamaño seleccionada y un tamaño final superior a 10 micrómetros mejora en gran medida la densidad de empaquetado, la modificación interfacial y la formación definitiva del composite. Esta distribución puede ser normal, gaussiana, logarítmica normal o sesgada normal, pero ha de incluir el intervalo deseado de tamaños de partículas. Un verdadero composite se obtiene procesando cuidadosamente el polímero combinado y el material particulado polimérico hasta que se desarrollen las propiedades y la densidad alcance un nivel que muestre que el uso de un modificador interfacial promueve la formación del composite, llene el volumen excluido, produzca un mejor desarrollo de propiedades y una alta densidad.

El carácter regular, esencialmente esférico, de las partículas preferidas de la invención se puede definir por la rugosidad o redondez de la partícula y por su relación de aspecto. La relación de aspecto de las partículas debe ser inferior a 1:1,5 y debe reflejar una sección transversal esencialmente circular o partícula esférica. La circularidad, redondez o rugosidad de la partícula se puede medir mediante una inspección microscópica de las partículas en las que se puede calcular una medición manual o automática de la rugosidad. En tal medida, se selecciona el perímetro de una selección representativa del material particulado y también se mide el área de la sección transversal de la partícula. La circularidad de la partícula se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Circularidad} = (\text{perímetro})^2 / \text{área.}$$

Una partícula esférica ideal tiene una redondez característica de aproximadamente 12,6. Esta característica de redondez es un parámetro sin unidad de menos de aproximadamente 20, a menudo de aproximadamente 13 a 18. Las composiciones de metal y de metal finamente divididas que se pueden usar en los composite de la invención incluyen, entre otros, titanio, cromo, hierro, níquel, molibdeno, estaño, tungsteno, cobalto, cobre, zinc, cadmio, bismuto, uranio, osmio, iridio, platino, renio, oro, neptunio, plutonio y tantalio. Una ventaja es que se pueden usar materiales no tóxicos o no radiactivos como sustituto del plomo y uranio empobrecido cuando sea necesario. Otra ventaja de la invención es la capacidad de crear composite bimetálicos o superiores que usan dos o más materiales metálicos que no pueden formar una aleación de forma natural. Se puede adaptar varias propiedades a través de una cuidadosa selección de metal o una combinación de metales y polímeros, y la toxicidad o radioactividad de los materiales se puede diseñar en los materiales según se desee.

Se ha descubierto, además, que una combinación de dos, tres o más metales en forma de material particulado puede obtener importantes propiedades del composite de ambos metales en una estructura del composite polimérico. Por ejemplo, un composite de tungsteno u otro material particulado de metal de alta densidad se puede combinar con un segundo material particulado metálico que proporciona al material de tungsteno no tóxico, relativamente estable, propiedades adicionales que incluyen un bajo grado de radiación en forma de partículas alfa, beta o gamma, un bajo grado de citotoxicidad deseada, un cambio en la apariencia u otras propiedades beneficiosas. Una ventaja de un composite bimetálico se obtiene mediante la selección cuidadosa de las proporciones que resultan en una densidad adaptada para un uso final particular. Por ejemplo, un composite a base de tantalio/tungsteno se puede producir con una densidad teórica, por ejemplo, con un fluoropolímero o un elastómero de fluoropolímero que puede variar de 11 g-cm⁻³ y 12,2 g-cm⁻³. Alternativamente, para otras aplicaciones, se puede fabricar un composite a base de tungsteno e iridio que, con un fluoropolímero o un elastómero de fluoropolímero, puede tener una densidad que varía de aproximadamente 12 g-cm⁻³ a aproximadamente 13,2 g-cm⁻³. Cada uno de estos composite puede tener propiedades únicas o especiales. Estos procesos y materiales de los composite tienen la capacidad y propiedad únicas de que el composite actúa como un composite de aleación de dos metales diferentes que, debido al punto de fusión y otras dificultades de procesamiento, no podrían convertirse en una forma de aleación sin los métodos descritos en la presente memoria.

Los materiales composite extruibles de la invención combinan un material particulado de metal o de metal finamente dividido a una densidad de empaquetado máxima que deja un volumen excluido y un material polimérico que ocupa esencialmente el volumen excluido, pero no más para obtener la mayor densidad posible de la composición del composite. El composite puede contener aproximadamente 50 a 96 o aproximadamente 80 a 96 % en volumen del material particulado metálico. Se puede usar varios materiales particulados metálicos con el tamaño y distribución correctos con densidad superior a 4, superior a 8, superior a 10 o superior a 13 g-cm⁻³. En la presente invención, el material particulado tiene un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros, una distribución del tamaño de partículas de modo que se encuentra al menos un 5 % de material particulado en el intervalo de 10 a 70 micrómetros

y al menos un 5 % de material particulado en el intervalo de 70 a 250. Una distribución puede ser descrita, teniendo la partícula metálica una proporción sustancial de material particulado que cae en el intervalo de 10 a 50 micrómetros, una proporción sustancial de material particulado que cae en el intervalo de 50 a 350 micrómetros y una proporción sustancial de un material particulado que cae en el intervalo de 350 a 2400 micrómetros. Por una proporción sustancial, se quiere decir al menos 10 % en peso del particulado. Un intervalo de material particulado más preferido es el siguiente: 10 % en peso 10 a 50 micrómetros, 15 % en peso 50 a 350 micrómetros, 75 % en peso 350 a 2400 micrómetros. El intervalo de material particulado más preferido es el siguiente: 5 % en peso 10 a 70 micrómetros, 10 % en peso 70 a 90 micrómetros, 15 % en peso 90 a 500 micrómetros, 70 % en peso 500 a 4000 micrómetros. Se pueden usar varias partículas metálicas en las composiciones de la invención.

Los siguientes son ejemplos de metales útiles: titanio, cromo, hierro, níquel, molibdeno, estaño, tungsteno, uranio, osmio, iridio, platino, oro, renio, neptunio, plutonio, tantalio.

Se puede usar una gran variedad de materiales poliméricos en los materiales composite de la invención. Para los fines de la presente invención, el polímero es termoplástico. Se ha descubierto que los materiales poliméricos útiles en la invención incluyen tanto materiales poliméricos de condensación como materiales vinilo poliméricos. Se incluyen tanto las combinaciones de polímeros de vinilo como las de polímeros de condensación y las aleaciones poliméricas de las mismas. Los polímeros de vinilo se fabrican normalmente mediante la polimerización de monómeros que tienen un grupo olefínico etilénicamente insaturado. Los polímeros de condensación se preparan normalmente mediante una reacción de polimerización de condensación que se considera normalmente como una reacción química gradual en la cual dos o más moléculas se combinan, a menudo pero no necesariamente acompañadas por la separación de agua o alguna otra sustancia simple, normalmente volátil. Dichos polímeros pueden formarse en un proceso llamado policondensación. El polímero puede tener una densidad de al menos $0,94 \text{ g-cm}^{-3}$, sin embargo, los polímeros que tienen una densidad de $0,96$ a 2 g-cm^{-3} y preferentemente superior de $0,98$ a $1,9 \text{ g-cm}^{-3}$ son útiles para aumentar la densidad. Polímeros preferidos pueden tener una alta densidad útil generalmente superior a 1 g-cm^{-3} , a menudo superior a $1,5 \text{ g-cm}^{-3}$ y también superior a $1,7 \text{ g-cm}^{-3}$.

Los polímeros vinílicos incluyen polietileno, polipropileno, polibutileno, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), copolímeros de polibutileno, polímeros de poliacetilo, polímeros poliacrílicos, homopolímeros o copolímeros que comprenden cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, copolímeros de fluorocarbono, etc. Los polímeros de condensación incluyen nylon, polímeros de fenoxi, poliariéter, tal como polifeniléter, materiales de polifenilsulfuro; materiales de policarbonato, polímeros de poliéter clorados, polímeros de poliétersulfona, polímeros de óxido de polifenileno, polímeros de polisulfona, polímeros de polimida, elastómeros termoplásticos de uretano, poliéster (es decir, tereftalato de polietileno) y muchos otros materiales poliméricos.

Los polímeros de condensación que se pueden usar en los materiales composite de la invención incluyen poliamidas, polímeros de poliamida-imida, poliariilsulfonas, policarbonato, poli(tereftalato de butileno), naftalato de polibutileno, poliéterimididas, poliétersulfonas, tereftalato de polietileno, poliimididas termoplásticas, combinaciones de éter y polifenileno, sulfuro de polifenilo, polisulfonas, poliuretanos termoplásticos y otros. Los polímeros de ingeniería de condensación preferidos incluyen materiales de policarbonato, materiales de poli(óxido de fenileno) y materiales de poliéster que incluyen poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) y materiales de poli(naftalato de butileno).

Los polímeros de ingeniería de policarbonato son termoplásticos de ingeniería amorfos de alto rendimiento que tienen una alta resistencia al impacto, claridad, resistencia al calor y estabilidad dimensional. Los policarbonatos se clasifican generalmente como un poliéster o ácido carbónico con composite orgánicos hidroxilo. Los policarbonatos más comunes se basan en el fenol A como un composite hidroxilo copolimerizado con ácido carbónico. Los materiales se fabrican a menudo por la reacción de un bisfenol A con fosgeno ($\text{O} = \text{CCl}_2$). Los policarbonatos pueden fabricarse con monómeros de ftalato introducidos en la extrusora de polimerización para mejorar propiedades como la resistencia al calor, y también se pueden usar otros materiales trifuncionales para aumentar la resistencia en estado fundido o materiales moldeados por soplado por extrusión. Los policarbonatos a menudo se pueden usar como un material de combinación versátil como componente con otros polímeros comerciales en la fabricación de aleaciones. Los policarbonatos se pueden combinar con polímeros de polietilentereftalato y acrilonitrilo-butadieno-estireno, polímeros de estireno y anhídrido maleico y otros. Las aleaciones preferidas comprenden un copolímero de estireno y un policarbonato. La masa fundida preferida para los materiales de policarbonato debe ser un índice comprendido entre 0,5 y 30, preferentemente entre 1 y 20 g/10 min.

Varios materiales poliméricos de condensación de poliéster que incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, etc. puede ser útil en los composite de la invención. El tereftalato de polietileno y el tereftalato de polibutileno son materiales poliméricos de condensación de alto rendimiento. Tales polímeros se preparan a menudo mediante una copolimerización entre un diol (etilenglicol, 1,4-butano diol) con tereftalato de dimetilo. En la polimerización del material, la mezcla de polimerización se calienta a alta temperatura dando como resultado la reacción de transesterificación que libera metanol y la formación del plástico de ingeniería. De manera similar, los materiales de naftalato de polietileno y naftalato de polibutileno se pueden fabricar copolimerizando, como anteriormente, usando una fuente de ácido, un ácido naftaleno dicarboxílico. Los termoplásticos de naftalato tienen una mayor T_v y una mayor estabilidad a alta temperatura en comparación con

los materiales de tereftalato. Sin embargo, todos estos materiales de poliéster son útiles en los materiales composite de la invención. Dichos materiales tienen un peso molecular preferido caracterizado por propiedades de fluidez. Los materiales de poliéster útiles tienen una viscosidad a 265 °C de aproximadamente 500-2000 cP, preferentemente de aproximadamente 800-1300 cP.

5 Los materiales de poli(óxido de fenileno) son materiales termoplásticos de ingeniería que son útiles en intervalos de temperatura de hasta 330 °C. El poli(óxido de fenileno) tiene excelentes propiedades mecánicas, estabilidad dimensional y características dieléctricas. Comúnmente, los óxidos de fenileno se fabrican y venden como aleaciones o combinaciones de polímeros cuando se combinan con otros polímeros o fibra. El poli(óxido de fenileno) comprende normalmente un homopolímero de 2,6-dimetil-1-fenol. El polímero es comúnmente conocido como poli(oxi-(2,6-dimetil-1,4-fenileno)). El polifenileno se usa a menudo como una aleación o combinación con una poliamida, normalmente nylon 6-6, aleaciones con poliestireno o estireno de alto impacto y otros. Un índice de fusión preferido (norma ASTM 1238) para el material de poli(óxido de fenileno) útil en la invención normalmente varía de aproximadamente 1 a 20, preferentemente de aproximadamente 5 a 10 g/10 min. La viscosidad de fusión es de aproximadamente 1000 a 265 °C.

Otra clase de termoplásticos incluyen copolímeros estirénicos. El término copolímero estirénico indica que el estireno se copolimeriza con un segundo monómero de vinilo dando como resultado un polímero de vinilo. Dichos materiales contienen al menos un 5 % en moles de estireno y siendo el resto 1 u otros monómeros de vinilo. Una clase importante de estos materiales son los polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los polímeros SAN son copolímeros lineales amorfos aleatorios producidos por copolimerización de estireno-acrilonitrilo y opcionalmente otros monómeros. Se han usado técnicas de emulsión, suspensión y polimerización en masa continua. Los copolímeros SAN poseen transparencia, excelentes propiedades térmicas, buena resistencia química y dureza. Estos polímeros también se caracterizan por su rigidez, estabilidad dimensional y capacidad de carga. Se conocen SAN modificados por olefinas (materiales poliméricos OSA) y acrilonitrilos de estireno acrílico (materiales polímeros ASA). Estos materiales son algo más blandos que los SAN no modificados y son terpolímeros de dos fases, dúctiles y opacos, que han mejorado sorprendentemente la resistencia a la intemperie.

Los polímeros de ASA son terpolímeros amorfos aleatorios producidos por copolimerización en masa o por copolimerización por injerto. En la copolimerización en masa, un monómero acrílico estireno y acrilonitrilo se combinan para formar un terpolímero heterocíclico. En una técnica de preparación alternativa, los oligómeros y monómeros de acrilonitrilo-estireno pueden injertarse en una cadena principal de elastómero acrílico. Dichos materiales se caracterizan por ser resistentes a la intemperie y resistentes a los rayos UV que brindan un excelente alojamiento de retención de propiedades de estabilidad de color y estabilidad de propiedades con exposición exterior. Estos materiales también se pueden combinar o alea con varios otros polímeros que incluyen cloruro de polivinilo, policarbonato, polimetacrilato de metilo y otros. Una clase importante de copolímeros de estireno incluye los monómeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Estos polímeros son una familia muy versátil de termoplásticos de ingeniería producidos por copolimerización de los tres monómeros. Cada monómero proporciona una propiedad importante para el material de terpolímero final. El material final tiene una excelente resistencia al calor, resistencia química y dureza de la superficie combinada con procesabilidad, rigidez y resistencia. Los polímeros también son fuertes y resistentes al impacto. La familia de polímeros de copolímero de estireno tiene un índice de fusión que varía de aproximadamente 0,5 a 25, preferentemente de aproximadamente 0,5 a 20.

Una clase importante de polímeros de ingeniería que pueden usarse en los composite de la invención incluyen polímeros acrílicos. Los acrílicos comprenden una amplia gama de polímeros y copolímeros en los que los principales constituyentes monoméricos son un acrilato o metacrilato de éster. Estos polímeros se proporcionan a menudo en forma de láminas o gránulos duros y transparentes. Monómeros acrílicos polimerizados por procesos de radicales libres son iniciados normalmente por peróxidos, composite azo o energía radiante. A menudo se proporcionan formulaciones de polímeros comerciales en las que varios aditivos son modificadores usados durante la polimerización y proporcionan un conjunto específico de propiedades para ciertas aplicaciones. Los gránulos fabricados para aplicaciones de grado polímero se hacen normalmente ya sea a granel (polimerización en solución continua), seguido de extrusión y peletización o continuamente por polimerización en una extrusora en la que el monómero no convertido se elimina a presión reducida y se recupera para su reciclaje. Los plásticos acrílicos se fabrican comúnmente mediante el uso de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilatos de alquilo superior y otros monómeros de vinilo copolimerizables. Los materiales poliméricos acrílicos preferidos útiles en los composite de la invención tienen un índice de fundido de aproximadamente 0,5 a 50, preferentemente de aproximadamente 1 a 30 g/10 min.

El requisito principal para el material polimérico de ingeniería esencialmente termoplástico es que retenga suficientes propiedades termoplásticas, como la viscosidad y la estabilidad, para permitir la combinación en fusión con un material particulado metálico, permitir la formación de gránulos extruidos lineales y permitir que el material de composición o gránulo sea extruido o moldeado por inyección en un proceso termoplástico que forma el producto útil. El polímero de ingeniería y las aleaciones de polímeros están disponibles en varios fabricantes, incluidos B. F. Goodrich, General Electric, Dow y E. I. duPont.

65 Los polímeros de vinilo incluyen un acrilonitrilo; polímero de alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, etc.;

monómeros clorados, tales como cloruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, monómeros de acrilato, tales como ácido acrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilamida, acrilato de hidroxietilo y otros; monómeros estirénicos, tales como estireno, alfametil estireno, vinil tolueno, etc.; acetato de vinilo; y otras composiciones monoméricas insaturadas etilénicamente disponibles.

5 Las combinaciones de polímeros o las aleaciones de polímeros pueden ser útiles en la fabricación del gránulo o extruido lineal de la invención. Tales aleaciones comprenden normalmente dos polímeros miscibles combinados para formar una composición uniforme. El progreso científico y comercial en el área de las combinaciones de polímeros ha llevado a la conclusión de que se pueden realizar importantes mejoras en las propiedades físicas no desarrollando nuevos materiales poliméricos, sino formando combinaciones o aleaciones de polímeros miscibles. 10 Una aleación de polímeros en equilibrio comprende una mezcla de dos polímeros amorfos que existen como una sola fase de segmentos íntimamente mezclados de los dos componentes macromoleculares. Los polímeros amorfos miscibles forman vidrios tras un enfriamiento suficiente y una combinación de polímeros homogéneos o miscibles puede exhibir una única temperatura de transición vítrea (T_v) dependiente de la composición. La combinación de 15 polímeros inmiscibles o no aleados normalmente muestra dos o más temperaturas de transición vítrea asociadas con fases de polímeros inmiscibles. En los casos más simples, las propiedades de las aleaciones de polímeros reflejan un promedio ponderado de la composición de las propiedades que poseen los componentes. En general, sin embargo, la dependencia de la propiedad de la composición varía de forma compleja con una propiedad particular, la naturaleza de los componentes (vítrea, gomosa o semicristalina), el estado termodinámico de la combinación y su 20 estado mecánico si las moléculas y las fases están orientadas.

Los polímeros de poliéster se fabrican mediante la reacción de un ácido dibásico con un glicol. Los ácidos dibásicos usados en la producción de poliéster incluyen anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido maleico y ácido adípico. El 25 ácido ftálico proporciona rigidez, dureza y resistencia a la temperatura; el ácido maleico proporciona saturación con vinilo para adaptarse al endurecimiento de radicales libres; y el ácido adípico proporciona flexibilidad y ductilidad al polímero curado. Los glicoles usados comúnmente son propilenglicol que reduce las tendencias cristalinas y mejora la solubilidad en estireno. El etilenglicol y el dietilenglicol reducen las tendencias de cristalización. Los diácidos y los glicoles se condensan eliminando agua y luego se disuelven en un monómero de vinilo a una viscosidad adecuada. Los monómeros vinílicos incluyen estireno, viniltolueno, parametilestireno, metacrilato de metilo y ftalato de dialilo. 30 La adición de un iniciador de la polimerización, tal como hidroquinona, butilcatecol terciario o fenotiazina prolonga la vida útil del polímero de poliéster no curado. Los polímeros basados en anhídrido ftálico se denominan poliésteres ortoftálicos y los polímeros basados en ácido isoftálico se denominan poliésteres isoftálicos. La viscosidad del polímero de poliéster insaturado se puede adaptar a una aplicación. La baja viscosidad es importante en la fabricación de composite reforzados con fibras para garantizar una buena humectación y la posterior adhesión 35 elevada de la capa de refuerzo al sustrato subyacente. La mala humectación puede provocar grandes pérdidas de propiedades mecánicas. Normalmente, los poliésteres se fabrican con una concentración de estireno u otra concentración de monómero que produce un polímero que tiene una viscosidad no curada de 200-1.000 mPa.s (cP). Los polímeros especiales pueden tener una viscosidad que varía de aproximadamente 20 cP a 2.000 cP. Los polímeros de poliéster insaturados se curan normalmente mediante iniciadores de radicales libres producidos 40 comúnmente usando materiales de peróxido. Existen amplias variedades de iniciadores de peróxido disponibles y se usan comúnmente. Los iniciadores de peróxido se descomponen térmicamente formando especies iniciadoras de radicales libres.

Los polímeros fenólicos también se pueden usar en la fabricación de los miembros estructurales de la invención. Los 45 polímeros fenólicos comprenden normalmente un polímero de fenol-formaldehído. Tales polímeros son inherentemente resistentes al fuego, resistentes al calor y tienen un bajo costo. Los polímeros fenólicos se formulan normalmente al combinar fenol y menos de una cantidad estequiométrica de formaldehído. Estos materiales son condensados con un catalizador ácido que resulta en un polímero intermedio termoplástico llamado NOVOLAK. Estos polímeros son especies oligoméricas terminadas por grupos fenólicos. En presencia de un agente de curado y calor opcional, las especies oligoméricas se curan para formar un polímero termoestable de muy alto peso 50 molecular. Los agentes de curado para novalaks son normalmente composite de aldehído o donantes de metileno ($-CH_2-$). Los agentes de curado aldehídicos incluyen paraformaldehído, hexametilentetraamina, formaldehído, propionaldehído, glioxal y hexametilmelamina.

Los fluoropolímeros útiles en esta invención son polímeros fabricados con monómeros que contienen uno o más 55 átomos de flúor, o copolímeros de dos o más de tales monómeros. Los ejemplos comunes de monómeros fluorados útiles en estos polímeros o copolímeros incluyen tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), fluoruro de vinilideno (VDF), perfluoroalquilvinil éteres como perfluoro-(n-propil-vinil) éter (PPVE) o perfluorometilviniléter (PMVE). También pueden estar presentes otros monómeros olefinicos copolimerizables, incluidos monómeros no 60 fluorados.

Materiales particularmente útiles para los fluoropolímeros son los terpolímeros de TFE-HFP-VDF (temperatura de fusión de aproximadamente 100 a 260 °C; índice de fluidez a 265 °C bajo una carga de 5 kg es de aproximadamente 1-30 g-10 min⁻¹), terpolímeros de hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno-etileno (HTE) (temperatura de fusión de aproximadamente 150 a 280 °C; índice de fluidez a 297 °C con una carga de 5 kg de aproximadamente 1-30 g-10 min⁻¹), copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE) (temperatura de fusión de aproximadamente 250 a 275 °C; índice de fluidez a 297 °C bajo una carga de 5 kg de aproximadamente 1-30 g-10 min⁻¹), copolímeros de 65

hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno (FEP) (temperatura de fusión de aproximadamente 250 a 275 °C) índice de fluidez a 372 °C bajo una carga de 5 kg de aproximadamente 1-30 g-10 min⁻¹), y copolímeros de tetrafluoroetileno-perfluoro (alcoialcano) (PFA) (temperatura de fusión de aproximadamente 300 a 320 °C); índice de fluidez a 372 °C bajo una carga de 5 kg de aproximadamente 1-30 g-10 min⁻¹). Cada uno de estos fluoropolímeros está disponible comercialmente en Dyneon LLC, Oakdale, Minn. Los terpolímeros TFE-HFP-VDF se venden bajo la designación "THV".

También son útiles los polímeros de fluoruro de vinilideno composite principalmente por monómeros de fluoruro de vinilideno, que incluyen tanto homopolímeros como copolímeros. Tales copolímeros incluyen aquellos que contienen al menos 50 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno copolimerizado con al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo, pentafluoropropeno y cualquier otro monómero que copolimerice fácilmente con fluoruro de vinilideno. Estos materiales se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos n.º 4.569.978 (Barber). Los copolímeros preferidos son aquellos composite de al menos aproximadamente 70 y hasta 99 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno, y correspondientemente de aproximadamente 1 a 30 por ciento de tetrafluoroetileno, tal como se desvela en la patente Británica n.º 827.308; y aproximadamente 70 a 99 por ciento de fluoruro de vinilideno y 1 a 30 por ciento de hexafluoropropeno (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3.178.399); y aproximadamente 70 a 99 por ciento en moles de fluoruro de vinilideno y 1 a 30 por ciento de trifluoroetileno. Terpolímeros de fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno y tetrafluoroetileno, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 2.968.649 y los terpolímeros de fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno y tetrafluoroetileno también son representativos de la clase de copolímeros de fluoruro de vinilideno que son útiles en esta invención. Dichos materiales están disponibles comercialmente bajo la marca registrada KYNAR de Arkema Group ubicada en King of Prussia, PA o con la marca registrada DYNEON de Dyneon LLC de Oakdale, MN. Los materiales elastómeros de fluorocarbono también pueden usarse en los materiales composite de la invención. Fluoropolímero. Los fluoropolímeros contienen monómeros VF2 y HFP y, opcionalmente, TFE y tienen una densidad superior a 1,8 g-cm⁻³, y los fluoropolímeros presentan una buena resistencia a la mayoría de los aceites, productos químicos, disolventes e hidrocarburos halogenados, y una excelente resistencia al ozono, al oxígeno y a la intemperie. Su intervalo de temperatura de aplicación útil es de -40 °C a 300 °C. Los ejemplos de fluoroelastómeros incluyen los descritos en detalle en Lentz, patente de Estados Unidos n.º 4.257.699, así como los descritas en Eddy *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 5.017.432 y Ferguson *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 5.061.965.

Los fluoropolímeros de látex están disponibles en forma de polímeros que comprenden los monómeros PFA, FEP, ETFE, The, THV y PVDF. Esta clase de materiales de látex puede actuar como un modificador interfacial o en un estado de polímero en masa.

Los poli(met)acrilatos fluorados pueden prepararse generalmente mediante polimerización por radicales libres en forma pura o en disolvente, usando iniciadores de radicales bien conocidos por los expertos en la materia. Otros monómeros que pueden copolimerizarse con estos monómeros de (met)acrilato fluorados incluyen alquil(met)acrilatos, (met)acrilatos alquilo sustituido, ácido (met)acrílico, (met)acrilamidas, estirenos, haluros de vinilo y ésteres de vinilo. Los fluoropolímeros pueden comprender constituyentes polares. Tales grupos polares o monómeros que contienen grupos polares pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. En general, los grupos polares más comúnmente empleados o los radicales orgánicos que contienen grupos polares incluyen ácidos orgánicos, particularmente ácido carboxílico, ácido sulfónico y ácido fosfónico; sales de carboxilato, sulfonatos, fosfonatos, ésteres de fosfato, sales de amonio, aminas, amidas, alquil amidas, alquil arilamidas, imidas, sulfonamidas, hidroximetilo, tioles, ésteres, silanos y polioalquilenos, así como otros radicales orgánicos tales como alquilenos o arilenos sustituido con uno o más de tales grupos polares. Los fluoropolímeros de látex descritos en la presente memoria son normalmente sólidos dispersos acuosos pero se pueden usar materiales disolventes. El fluoropolímero se puede combinar con varios disolventes para formar una emulsión, solución o dispersión en forma líquida. Las dispersiones de fluoropolímeros se pueden preparar usando técnicas convencionales de polimerización en emulsión, como se describe en las patentes de Estados Unidos 4.418.186; 5.214.106; 5.639.838; 5.696.216 o *Modern Fluoropolymers*, editado por John Scheirs, 1997 (en particular, las páginas 71-101 y 597-614).

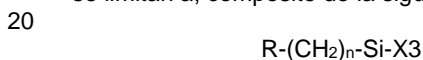
Las formas líquidas se pueden diluir más para proporcionar la concentración deseada. Aunque se prefieren las emulsiones, soluciones y dispersiones acuosas, se puede agregar hasta un 50 % de un codisolvente como metanol, isopropanol o metil perfluorobutil éter. Preferentemente, las emulsiones, soluciones y dispersiones acuosas comprenden menos de aproximadamente 30 % de codisolvente, más preferentemente menos de aproximadamente 10 % de codisolvente, y más preferentemente las emulsiones, soluciones y dispersiones acuosas están esencialmente libres de codisolvente.

Los modificadores interfaciales usados en el composite se dividen en amplias categorías que incluyen, por ejemplo, ácido esteárico y derivados, composite de silano, composite de titanato, composite de zirconato, composite de aluminato. La elección de los modificadores interfaciales está dictada por el material particulado de metal, el polímero y la aplicación. La densidad máxima de un composite es una función de las densidades de los materiales y las fracciones de volumen de cada uno. Los composite de mayor densidad se logran al maximizar el volumen por unidad de los materiales con las densidades más altas. Las químicas modificadoras entre fases son capaces de modificar la superficie del material particulado mediante la unión por coordinación, las fuerzas de Van der Waals, la

unión covalente o una combinación de las tres. La superficie de la partícula se comporta como una partícula del extremo no reaccionado del modificador interfacial. Estas sustancias orgánicas reducen la fricción entre las partículas, lo que evita que se dañen y permite una mayor libertad de movimiento entre las partículas. Estos fenómenos permiten que la fuerza de conformación aplicada penetre más profundamente en la forma, lo que da como resultado un gradiente de presión más uniforme. Esto logra un empaquetado más cercano (tenga en cuenta que Van der Waals más elevada se produce a 5 Angstrom o menos) en el volumen y propiedades físicas superiores. El uso de una cantidad suficiente del modificador interfacial que sea suficiente para modificar la característica de superficie del metal pero no desplazar el polímero es una característica importante de composición.

10 El ácido esteárico y sus derivados o composite del mismo, modifican los composite de la invención, el ácido esteárico realiza una función de modificación interfacial para dar lugar a la formación de una capa esteárica sobre la superficie de la partícula de metal, lo que reduce las fuerzas intermoleculares, mejorando la tendencia del polímero a humedecer la partícula particulada, lo que resulta en una mayor densidad del composite.

15 De manera similar, los modificadores interfaciales de silano mejoran las propiedades físicas de los composite formando enlaces químicos entre la partícula de metal y la fase continua del polímero, o modificando la energía de la superficie del material particulado de metal inorgánico que coincide con la energía de la superficie del polímero en la interfaz del polímero de la partícula. Los agentes de acoplamiento de silano útiles en la invención incluyen, pero no se limitan a, composite de la siguiente estructura:



en la que X representa un grupo hidrolizable que comprende alcoxi, aciloxi, halo o amino, dependiendo de la química de la superficie del material particulado de metal y el mecanismo de reacción. El acoplamiento se maximiza a medida que se maximiza el número de enlaces químicos entre la superficie del material particulado y el polímero. Cuando se use un composite en una aplicación que incluya grandes cantidades de medios acuosos y excursiones de temperatura amplia, se eligen silanos dipodales tales como bis(trietoxisilil)etano. Estos materiales tienen la siguiente estructura:



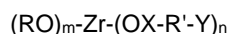
en la que R representa el grupo orgánico no hidrolizable del composite de silano. El grupo R puede estar unido químicamente a la fase del polímero o, según se desee, permanecer no reactivo si se puede aplicar un modificador interfacial no unido. Cuando R está unido químicamente a la fase del polímero, la reacción procede a través de la adición de radicales libres al polímero. Estos radicales libres se pueden agregar a través de calor, luz o en forma de catalizadores o promotores de peróxido y sistemas reactivos similares. La selección del grupo R se realiza adicionalmente mediante una consideración del polímero usado en el composite. Se pueden usar materiales termoplásticos con sitios reactivos para aumentar la reactividad entre la fase del polímero y el material particulado metálico. Tales termoplásticos que tienen sitios reactivos en la cadena principal o en los grupos colgantes en la cadena principal del polímero incluyen cloruro de polivinilo, sulfito de polifenileno, homopolímeros acrílicos, polímeros que contienen anhídrido maleico, materiales acrílicos, polímeros de acetato de vinilo, copolímeros que contienen dieno tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, halógeno o polímeros modificados con clorosulfonilo u otros polímeros que puedan reaccionar con los sistemas composite de la invención. Se pueden usar termoplásticos poliméricos de condensación que incluyen poliamidas, poliésteres, policarbonatos, fluoropolímeros, polisulfonas y materiales poliméricos similares haciendo reaccionar grupos finales con silanos que tienen grupos aminoalquilo, cloroalquilo, isocianato o grupos funcionales similares. Los materiales de poliolefina que incluyen polietileno y polipropileno se pueden acoplar al material particulado de metal usando silanos tales como alquil silanos o amino silanos que tienen un sustituyente alifático sustancial. La unión química al polietileno se puede lograr usando un vinil silano y haciendo reaccionar el material particulado metálico con el vinil silano, seguido de la composición del material particulado metálico modificado con la fase del polímero en presencia de un catalizador o promotor de peróxido como materiales de peróxido de dicumilo o bis(t-butilperoxi). Puede lograrse la unión química a polipropileno o polietileno cuando los materiales reactivos reaccionan con el composite sulfonil azida. La carga se hace reaccionar con una sililsulfonilazida y luego se combina con el polímero a una temperatura elevada.

55 El material polimérico tiene preferentemente una polaridad que coincide con el modificador interfacial. El material modificador interfacial se selecciona de manera que sea un material que se asocie con la superficie de la partícula de metal y presente una superficie que sea compatible con el polímero que llena el volumen excluido.

60 El material particulado metálico se puede acoplar a la fase polimérica dependiendo de la naturaleza de la fase polimérica, la carga, la química de la superficie particulada y cualquier beneficio de proceso de pigmento o aditivo presente en el material composite. En general, el mecanismo usado para acoplar el material particulado metálico a polímeros incluye solvatación, quelación, enlace de coordinación (formación de ligando), etc.

Se pueden usar agentes de acoplamiento de titanato o zirconato. Dichos agentes tienen la siguiente fórmula:





en la que las químicas de titanato proporcionan enlaces superiores a los metales de transición y serie lantánida. Los titanatos proporcionan propiedades antioxidantes y pueden modificar o controlar la química de endurecimiento. El zirconato proporciona una excelente fuerza de adherencia, pero maximiza el curado y reduce la formación de diferentes colores en los materiales termoplásticos formulados. Un material de zirconato útil es neopentil(dialil)oxi-tri(dioctil)fosfato-zirconato.

La fabricación de los materiales composite de material particulado metálico de alta densidad depende de una buena técnica de fabricación. A menudo, el material particulado metálico se trata inicialmente con un modificador interfacial, como un silano reactivo, rociando una solución al 25 % en peso del silano o modificador interfacial sobre el material particulado con combinación y secado cuidadoso para asegurar un recubrimiento uniforme del material particulado del modificador interfacial. Los modificadores interfaciales, como un silano, también se pueden agregar a las cargas en las operaciones de combinación a granel usando mezcladores de alta intensidad Littleford o Henschel. Alternativamente, los mezcladores cónicos de doble husillo pueden ser seguidos por secado o adición directa a un dispositivo de composición con husillos. El modificador interfacial también puede reaccionar con el material particulado metálico en disolventes apróticos tales como tolueno, tetrahidrofurano, alcoholes minerales u otros disolventes conocidos.

Los composite de metal-polímero de la invención se pueden usar en varias realizaciones que incluyen proyectiles, láminas de alta densidad con medios de sujeción tales como recubrimientos adherentes, señuelos de pesca, pesos de pesca, pesos de automóviles, pesos de ruedas y neumáticos de vehículos con pinzas de sujeción, blindaje contra la radiación, componentes de un palo de golf, equipamiento deportivo, lastre giroscópico, pesos de vibración de móviles o barreras de ruido y vibración de peso de laboratorio, u otras realizaciones que requieren material de alta densidad con moldeabilidad, ductilidad y estabilidad dimensional.

Los materiales de alta densidad de la presente invención y todas sus realizaciones son adecuados para numerosos métodos de procesamiento. La selección de los métodos de procesamiento y la formulación de los materiales de base pueden basarse en los requisitos requeridos del producto de uso final. Los siguientes ejemplos ilustran este punto.

Una realización de la presente invención es un composite flexible o maleable que podría usarse en proyectiles que incluyen perdigones y otras municiones, prótesis endovasculares para aplicaciones cardíacas o arteriales, o prendas de protección contra la radiación. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, un fluoropolímero como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final podría ser el resultado de una pieza moldeada por extrusión o inyección.

Otra realización más de la presente invención es un composite de alta densidad de producción de alto rendimiento que podría usarse en señuelos o pesos de pesca, o blindaje de móviles o mecanismos vibratorios internos. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, cloruro de polivinilo como aglutinante y un estearato de metal alcalino o un modificador interfacial de estearato y amida. El producto de uso final podría ser el resultado de una pieza moldeada por extrusión o inyección.

Otra realización más de la presente invención es un composite de alta densidad de producción de bajo rendimiento, con alto tiempo de curado que podría usarse en pesos de ruedas y neumáticos de automóviles o camiones u otros lastres u otros productos que podrían producirse en forma masiva. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, poliéster como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final podría ser el resultado piezas de moldeo por inyección o de moldeo a granel.

Otra realización más de la presente invención es un composite de alta densidad y alta producción de rendimiento que podría usarse para señuelos de pescar y pesos de ruedas y neumáticos de automóviles o camiones. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, poliestireno como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final podría ser el resultado de piezas de moldeo por inyección o de moldeo a granel.

Además de las realizaciones ilustrativas mencionadas anteriormente, los métodos de procesamiento adicionales son, pero no se limitan a; inyección, moldeo por compresión, extrusión termoestable y termoplástica, moldeo centrífugo, moldeo rotacional, moldeo por soplado, colada, clasificación, moldeo termoestable de llenado líquido o devanado de filamento para formar varias formas en conjunto con la composición secuencial.

Otra realización más de la invención incluye la colorización de los composite resultantes en los que el color es importante para la identificación o según lo dictado por los requisitos de uso final. Los aditivos de color son normalmente menos del 1 % del composite resultante en peso y fracción de volumen.

Composición y fabricación

5 En la fabricación del composite de la invención, el tamaño de partículas del polímero metálico y la distribución de la forma han de seleccionarse para obtener las características del empaquetado, combinado con el polímero apropiado y luego extruido en condiciones apropiadas. Durante la etapa de combinación, el material particulado metálico y el polímero se mezclan íntimamente. El modificador interfacial se agrega al material particulado metálico antes de combinar el metal modificado con el material polimérico. La combinación de disolventes se puede usar para introducir el polímero y el material particulado metálico, en caso necesario.

10 El material composite combinado se puede extruir luego en condiciones de cizalla, temperatura y tiempo para obtener densidad maximizada y otras características poliméricas del composite. El equipo preferido para mezclar y extruir la composición es un dispositivo extrusor industrial tal como los que se pueden obtener en Brabender o Cincinnati Millicron. Una vez que los materiales se mezclan en condiciones apropiadas de cizalla, temperatura y tiempo, las propiedades del composite son maximizadas en densidad, módulo de almacenamiento, etc. El material polimérico resultante puede extruirse en forma de gránulo, pastilla u otra materia prima para su posterior procesamiento o puede extruirse en una forma finalmente útil. En un modo preferido, el material particulado metálico, que contiene un material modificador interfacial, se coloca en una tolva volumétrica para dosificar el material particulado en la extrusora. El material polimérico se introduce de manera similar en el sistema. Las cantidades de material particulado y polímeros se miden para garantizar que el material composite contenga las proporciones adecuadas en peso o preferentemente base volumétrica. Comúnmente, el material se combina en la entrada y se introduce en un dispositivo de extrusión, preferentemente una extrusora de simple o doble husillo. Dicho dispositivo tiene normalmente una sección de mezcla, una sección de transporte y una sección de fusión. Cada sección tiene un perfil de calor deseado que resulta en una combinación apropiada y una modificación interfacial. El siguiente ejemplo se realizó para ilustrar la invención en materiales composite extruidos. La siguiente información ilustra la condición típica y la composición del composite.

Los materiales composite de metal-polímero de alta densidad que tienen las propiedades físicas deseadas se pueden fabricar de la siguiente manera. En un modo preferido, la superficie del material particulado metálico se prepara inicialmente, el modificador interfacial se hace reaccionar con el material de partículas preparado, y el producto resultante se aísla y luego se combina con la fase polimérica continua para afectar la reacción entre el material particulado metálico y el polímero. Una vez que se prepara el material composite, se conforma en la forma deseada del material de uso final. El procesamiento de la solución es una alternativa que proporciona recuperación de disolventes durante el procesamiento de materiales. Los materiales también se pueden combinar en seco sin disolvente. Son posibles sistemas de combinación, como los mezcladores de cinta obtenidos en Drais Systems, mezcladores en seco de alta intensidad disponibles en Littleford Brothers y Henschel. También es útil una combinación de fusión adicional usando los mezcladores de husillo simple o doble husillo de Banbury, Farrell. Cuando los materiales se procesan como plastisol, organosol o látex con disolvente, los ingredientes líquidos generalmente se cargan primero en una unidad de procesamiento, seguido de polímero, material particulado metálico y agitación rápida. Una vez que se agregan todos los materiales, se puede aplicar un vacío para eliminar el aire residual, el disolvente y los líquidos, la mezcla continúa hasta que el producto sea uniforme y de alta densidad con buenas propiedades mecánicas.

La combinación en seco es útil debido a las ventajas en el costo, sin embargo, ciertas realizaciones pueden ser inestables en su composición debido a las diferencias en el tamaño de las partículas. En procesos de combinación en seco, el composite se puede hacer introduciendo primero el polímero, combinando los estabilizadores del polímero, si es necesario, a una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 60 °C con el polímero, combinando un material particulado de metal (modificado si es necesario) con el polímero estabilizado, combinando otras ayudas de proceso, colorantes, indicadores o lubricantes, seguido de la mezcla en la transferencia de mezcla en caliente para el almacenamiento, empaquetado o fabricación final.

Los materiales modificados interfacialmente se pueden fabricar con técnicas de disolventes que usan una cantidad eficaz de disolvente para iniciar la formación de un composite. Cuando la modificación interfacial está esencialmente completa, el disolvente se puede eliminar. Tales procesos con disolventes se llevan a cabo de la siguiente manera:

- 55
- 1) Solvatar el modificador interfacial o polímero o ambos;
 - 2) Mezclar el material particulado metálico y el modificador en una fase a granel o en un lote maestro de polímeros; y
 - 3) Desvolatilizar la composición en presencia de calor y vacío por encima de la T_v del polímero

60 Cuando se está mezclando con un mezclador o extrusores de único o doble husillo, se puede usar un proceso que implica un mezclador de doble husillo de la siguiente manera.

- 65
1. Agregar metal y elevar la temperatura para eliminar el agua de la superficie (barril 1).
 2. Agregar un modificador interfacial al doble husillo cuando el metal esté a temperatura (barril 3).
 3. Dispersar/distribuir el modificador interfacial sobre el material particulado metálico.
 4. Mantener la temperatura de reacción hasta su compleción.

5. Ventilar los subproductos de reacción (barril 6).
6. Añadir el polímero (barril 7).
7. Comprimir/fundir el polímero.
8. Dispersar/distribuir aglutinante polimérico en metal.
9. Hace reaccionar el metal modificado con aglutinante polimérico.
10. Degasificar al vacío los productos de reacción restantes (barril 9).
11. Comprimir el composite resultante.
12. Conformar la forma deseada, gránulo, lineal, tubo, artículo de moldeo por inyección, etc. a través de un tinte o etapa posterior a la fabricación.

Alternativamente en formulaciones que contienen pequeños volúmenes de fase continua:

1. Añadir el aglutinante polimérico.
2. Añadir un modificador interfacial al doble husillo cuando el aglutinante polimérico esté a temperatura.
3. Dispersar/distribuir el modificador interfacial en el aglutinante polimérico.
4. Añadir metal y dispersar/distribuir metal.
5. Elevar la temperatura hasta la temperatura de reacción.
6. Mantener la temperatura de reacción hasta su compleción.
7. Comprimir el composite resultante.
8. Conformar la forma deseada, gránulo, lineal, tubo, artículo de moldeo por inyección, etc. a través de un tinte o etapa posterior a la fabricación.

Alternativamente en formulaciones para materiales pre-dimensionados:

1. Añadir polímero.
2. Elevar la temperatura del polímero a un estado de fusión.
3. Añadir material particulado metálico que haya sido tratado previamente con el modificador interfacial y dispersar/distribuir el particulado.
4. Comprimir el composite resultante.
5. Conformar la forma deseada, gránulo, lineal, tubo, artículo de moldeo por inyección, etc. a través de un tinte o etapa posterior a la fabricación.

Ciertas selecciones de polímeros y materiales particulados pueden permitir la omisión de los modificadores interfaciales y sus etapas de procesamiento relacionadas.

Proceso de composición Resumen-Methodología

Se llevaron a cabo múltiples ensayos de composición continua con el material composite de tungsteno similar al del Ejemplo 8. La siguiente sección detalla la tecnología de composición paralela, de rotación conjunta y de doble husillo empleada durante los ensayos.

La secuenciación de las operaciones unitarias necesarias ha de realizar una completa mastificación de la matriz polimérica y la distribución del modificador interfacial, antes de la introducción del material particulado metálico. Una vez que se ha introducido el particulado, se produce la mezcla distributiva y la desvolatilización de la matriz. La desvolatilización de la solución portadora modificadora interfacial elimina el disolvente. Por último, la presurización de la matriz se limita a impulsar el grado de llenado dentro del husillo doble a 1.

La siguiente secuencia de operación de la unidad de extrusión fue acordada por el equipo del proyecto como un punto de partida inicial.

1. Suministro de polímero
2. Mezcla dispersiva (procesamiento de fusión)
3. Suministro de aditivos (Inyección)
4. Mezcla distributiva
5. Suministro de tungsteno
6. Mezcla distributiva
7. Desvolatilización al vacío
8. Presurización

El siguiente listado de equipos se empleó a lo largo de los ensayos experimentales:

- Extrusora de conformación ZSK-30
- Matriz de suministro gravimétrico y controlador K-Tron
- Bomba de engranajes Zenith con boquilla de inyección
- Sistema de granulación de cadenas

Todo el equipo se verificó en cuanto a su precisión. Se prestó especial atención a la verificación del sistema de inyección de líquidos. Esto se realizó para asegurar una dilución adecuada del modificador interfacial dentro de un disolvente portador.

5 La salida típica de la unidad es de 200 lbs/h.

Los siguientes materiales ejemplifican la invención. Los materiales pueden fabricarse en composite y formas útiles. Los composite de metal-polímero de la invención pueden usarse en varias realizaciones que incluyen proyectiles, señuelos de pesca, pesos de pesca, pesos de automóviles, protección contra la radiación, componentes de palos de golf, equipamiento deportivo, lastre giroscópico, pesos de vibración de teléfonos móviles o barreras de ruido y vibración de peso de laboratorio, u otras realizaciones que requieren material de alta densidad, con diferentes combinaciones de moldeabilidad, ductilidad y estabilidad dimensional, conductividad térmica, conductividad eléctrica, magnetismo, y no son tóxicos.

10
15 Los materiales de alta densidad de la presente invención y todas sus realizaciones son adecuados para numerosos métodos de procesamiento. La selección de los métodos de procesamiento y la formulación de los materiales de base pueden basarse en los requisitos requeridos del producto de uso final. Los siguientes ejemplos ilustran este punto.

20 Una realización de la presente invención es un composite flexible o maleable que se podría usar en proyectiles que incluyen perdigones y otras municiones, prótesis endovasculares para aplicaciones cardíacas o arteriales, prendas de protección contra la radiación, o líneas extruidas y coextruidas para múltiples aplicaciones, incluida la línea de cuerdas y la línea de pesca. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, un fluoropolímero como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final
25 podría ser el resultado de una pieza moldeada por extrusión o inyección.

Otra realización de la presente invención es un composite de alta densidad y producción de alto rendimiento que se podría usar en señuelos o pesos de pesca con o sin el modificador interfacial incluido opcionalmente, o el blindaje de teléfonos móviles o mecanismos vibratorios internos. Un ejemplo de composite con estas características podría
30 incluir una combinación de tungsteno, cloruro de polivinilo como aglutinante y un estearato de metal alcalino o un modificador interfacial de estearato y amida. El producto de uso final podría ser el resultado de una pieza moldeada por extrusión o inyección.

Otra realización de la presente invención es un composite de alta densidad con producción de bajo rendimiento, y alto tiempo de curado que podría usarse en pesos de ruedas y neumáticos de automóviles o camiones u otros
35 lastres u otros productos que podrían producirse en forma masiva. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, poliéster como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final podría ser el resultado de piezas moldeadas por inyección o moldeadas a granel.

40 Otra realización de la presente invención es un composite de alta densidad y producción de alto rendimiento que podría usarse para señuelos de pesca, pesos de ruedas y neumáticos de neumáticos de vehículos, pesos de cigüeñal y eje de transmisión y pesos de equilibrado de aeronaves. El peso de la rueda comprende medios de sujeción y un artículo de masa del composite de la invención. El peso se puede fijar con clips convencionales o
45 adherirse a la rueda con un adhesivo. Un ejemplo de composite con estas características podría incluir una combinación de tungsteno, poliestireno como aglutinante y un modificador interfacial de zirconato. El producto de uso final podría ser el resultado de piezas moldeadas por inyección o moldeadas a granel.

50 Además de las realizaciones ilustrativas mencionadas anteriormente, los métodos de procesamiento adicionales son, pero no se limitan a; moldeo, moldeo por compresión, extrusión termoestable y termoplástica, moldeo centrífugo, moldeo rotacional, moldeo por soplado, colada, clasificación, moldeo termoestable de llenado líquido o devanado de filamento para formar varias formas en conjunto con composición secuencial. Otra realización de la invención incluye la composición magnética de los composite resultantes en los que se añade un componente magnético para su identificación o según lo exijan los requisitos de uso final. Los aditivos magnéticos son
55 normalmente 0,1 % a 5 % del composite resultante en peso y fracción de volumen.

Otra realización de la invención incluye la colorización de los composite resultantes en los que el color es importante para la identificación o según lo dictado por los requisitos de uso final. Los aditivos de color son normalmente menos del 1 % del composite resultante en peso y fracción de volumen.

60 Los materiales composite de la invención se pueden usar en un proyectil en forma de perdigón o en forma redonda. Los perdigones son normalmente materiales particulados esféricos que tienen una dimensión de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3 milímetros y son generalmente esféricos, pero pueden tener una superficie arrugada o con abolladuras.

65 Los proyectiles útiles en la invención comprenden normalmente una proporción sustancial del composite de alta

densidad de la invención. El proyectil puede comprender una varilla extruida, en forma de camisa o sin camisa. La camisa puede rodear el composite o dejar una parte (extremo delantero o extremo posterior) expuesta. El composite se puede fabricar en varios modos para formar un proyectil. El proyectil puede comprender de aproximadamente 0,1

5 Dichos proyectiles pueden tener un extremo delantero abierto cónico, un extremo cerrado abierto, o ambos, o pueden estar completamente encerrados por la camisa. Además, la camisa puede incluir otros componentes, tales como explosivos, puntas de metal u otras inserciones para alterar el centro de la presión aerodinámica o el centro de gravedad o el centro de masa del proyectil hacia adelante o hacia atrás del centro dimensional. Tales proyectiles fabricados de composite de la invención que comprenden tungsteno, hierro u otro metal no tóxico, comprenden una

10 bala o proyectil "verde" que se deteriora después de su uso en un material no tóxico, compatible con plantas acuáticas y vida animal. Las propiedades elásticas del material hacen que el proyectil sea particularmente útil. El proyectil puede proporcionar una inercia sustancial o energía cinética al objetivo debido a su alta densidad, pero también al contacto, puede deformarse elásticamente haciendo que la camisa se expanda como sería el caso en los proyectiles de plomo. La camisa se expandirá como es de esperar, pero el material elástico retrocederá

15 esencialmente a sus dimensiones iniciales.

La munición, o proyectil, puede diseñarse de manera tal que el centro de la presión aerodinámica y el centro de gravedad o masa puedan ajustarse hacia adelante o hacia atrás del centro dimensional para mejorar la capacidad aerodinámica de la munición. Dichas municiones pueden realizarse para moverse rápidamente en una trayectoria

20 más estable, evitando la desviación de la trayectoria deseada que puede reducir la precisión. Además, los materiales de la invención pueden, debido a su estabilidad, dispararse a una velocidad de disparo más alta con un calentamiento de arma reducido debido a una velocidad de giro reducida. En el proyectil preferido de la invención, el centro de gravedad se coloca mucho antes del centro de la presión aerodinámica y estabiliza por poco el giro en su trayectoria hacia el objetivo.

25 Los siguientes materiales ejemplifican la invención. Todos los materiales pueden formarse, moldearse, extruirse o transformarse en composite y formas útiles.

PARTE EXPERIMENTAL

30

Tabla de materias primas

Material	Fabricante	Ubicación
THV220A	Dyneon, LLC	Oakdale, MN
Tungsteno C-60	Alldyne	Huntsville, AL
Technon Plus	Tungsten Heavy Powders, Inc.	San Diego, CA
NZ12	Kenrich Petrochemicals, Inc.	Bayonne, NJ
LICA09	Kenrich Petrochemicals, Inc.	Bayonne, NJ
KR238J	Kenrich Petrochemicals, Inc.	Bayonne, NJ
SIA0591.0	Gelest, Inc.	Morrisville, PA
2073 TiO ₂	Kronos, Inc.	Cranbury, NJ
Peróxido MEK	3M, Inc	St. Paul, MN
Poliéster	3M, Inc	St. Paul, MN
Poliestireno	Dow Chemical, Inc.	Midland, MI

Parte Experimental 1

35 El experimento consistió en tres áreas principales de enfoque: densidad, flujo de masa fundida, resistencia a la tracción y elongación. Las mediciones de densidad se tomaron mediante la creación de muestras usando un aparato ensamblado por Wild River Consulting, que consistía principalmente en una prensa metalúrgica equipada con una celda de carga, y una matriz cilíndrica de 1 ¼ pulgadas modificada con un orificio de 0,1 pulgadas de diámetro en el

40 pistón inferior. Se asumió que las muestras creadas por estos instrumentos eran perfectamente cilíndricas, y por lo tanto, al medir el diámetro, la longitud y la masa se obtuvo la densidad de la muestra.

Durante la extrusión de la matriz, se midió un índice de fluidez para cada muestra. Al cronometrar la muestra a medida que pasa la calibración de longitud del instrumento, se calculó la velocidad a la que se extruyó. Esta

45 velocidad lineal se normalizó entonces dividiéndose por el radio del orificio. La cantidad resultante se definió como el índice de fluidez (IF) del material. Para asegurar una mezcla completa, los materiales extruidos se volvieron a extruir al menos cuatro veces más.

Las muestras extruidas en la matriz también se ensayaron para la elongación a la tracción. Cada muestra se recortó

50 a 4 pulgadas de largo, y se marcó ½ pulgadas de cada extremo. La muestra se fijó en los agarres de las máquinas, en los que ½ pulgada marcaba la profundidad del punto en que se insertó la muestra en el agarre. La prueba comenzó y tras la compleción, la muestra se retiró.

ES 2 716 941 T3

Se probaron dos formulaciones en el experimento usando tungsteno C-60 Alldyne y fluoropolímero THV220A de Dyneon. La primera formulación fue diseñada para alcanzar una densidad de 10,8 g/cc. La segunda formulación fue diseñada para alcanzar la densidad de 11,4 g/cc. La Tabla 1 muestra los porcentajes en peso usados para crear las muestras para ambas formulaciones.

5

Cuatro modificadores interfaciales fueron probados en el experimento. El primer modificador interfacial fue un agente de acoplamiento de zirconato - NZ 12. Los segundos y terceros modificadores fueron los agentes de acoplamiento de titanato - KR238J y LICA 09. El último modificador interfacial fue un silano - SIA0591. 0.

Tabla 1 efecto de la fluidez y propiedades mecánicas del composite con diferentes modificadores interfaciales

	Tungsteno		Fluoropolímero		Modificador interfacial	Densidad extruida g/cc	Índice de fluidez 1/s	Elongación a la tracción %	Carga máxima lbf
	% peso volumen	% peso volumen	% peso volumen	% peso volumen					
006-047-01 (referencia)	91,4 %	51,0 %	8,6 %	49,0 %	Ninguno	10,2	0,4	5,9 %	4,5
006-041-03	91,4 %	51,0 %	8,6 %	49,0 %	NZ 12	10,1	27,5	261,7 %	2,86
006-041-05	91,4 %	51,0 %	8,6 %	49,0 %	KR238J	9,9	22,9	276,7 %	3,01
004-041-11	91,4 %	51,0 %	8,6 %	49,0 %	LICA 09	10,4	18,6	260,6 %	3,22
004-041-13	91,4 %	51,0 %	8,6 %	49,0 %	SIA0591.0	9,9	0,2	26,8 %	16,04
006-059-05 (referencia)	92,4 %	54,5 %	7,6 %	45,5 %	Ninguno	10,6	0,9	2,00 %	10,20
004-082-03	92,4 %	54,5 %	7,6 %	45,5 %	NZ 12	11,2	9,2	300,0 %	3,79
004-082-05	92,4 %	54,5 %	7,6 %	45,5 %	KR238J	11,2	7,6	290,0 %	5,57
004-082-07	92,4 %	54,5 %	7,6 %	45,5 %	LICA 09	11,1	4,9	225,2 %	3,22
004-082-09 (referencia)	92,4 %	54,5 %	7,6 %	45,5 %	SIA0591.0	11,3	0,1	1,06 %	10,37

*Con 0,2 % en peso de modificador interfacial

Se observó claramente que el tratamiento del polvo de tungsteno causó cambios considerables en las propiedades físicas. En todas las formulaciones, el flujo de masa fundida se vio gravemente afectado con el tratamiento de un modificador interfacial. El índice de fluidez de los materiales composite aumentó hasta 68 veces los composite no tratados. El efecto realizado también se puede observar en la elongación del material. Los cuatro modificadores interfaciales causaron un aumento en la elongación a la tracción, con NZ 12 y LICA 09 causando los mayores cambios. Aunque los materiales tratados con SIA0591.0 no mostraron un aumento en la fluidez, mostraron un aumento sorprendente de aproximadamente un 50 % de la carga máxima durante la elongación a la tracción en el 91,4 % en peso de composite de tungsteno. En el caso de un fluoropolímero sin modificador interfacial, se observa una elongación superior al 5 % y demuestra el carácter viscoelástico del composite.

Parte experimental 2, 3 y 4

En las tablas 2, 3 y 4, el material particulado de tungsteno se trata primero con el modificador interfacial. Esto se hace resolviendo la cantidad deseada del modificador interfacial en un vaso de precipitados de 250 ml que contiene 50 ml de disolvente (generalmente isopropilo, o algún otro alcohol) y luego agregando 100 gramos de material particulado de tungsteno en el vaso de precipitados. La suspensión resultante se calienta luego a 100 °C hasta que la mezcla ya no se puede agitar y la mayor parte del disolvente se ha eliminado. El vaso de precipitados que contiene el material particulado de tungsteno y el modificador interfacial luego se coloca en un horno de aire forzado durante 30 minutos a 100 °C. El tungsteno tratado se agrega seguidamente a un vaso de precipitados de 100 ml que contiene una solución de THV220A disuelta en acetona. La mezcla se calienta acto seguido a 30 °C y se agita continuamente hasta que la mayor parte de la acetona se haya evaporado. Luego, el composite se coloca en un horno de aire forzado durante 30 minutos a 100 °C. Después del secado, el composite se presiona en un cilindro de 3,17 cm en una matriz metalúrgica a 200 °C y 4,5 toneladas métricas de fuerza de empuje. Después de 5 minutos, la matriz se deja enfriar bajo presión hasta 50 °C. Después de liberar la presión, la muestra del composite se retira de la matriz y se miden las propiedades físicas. Véanse las Tablas 2, 3 y 4 para las composiciones y propiedades medidas.

THV220A es un polímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno. NZ 12 es neopentil(dialil)oxi-tri(dioctil)fosfato-zirconato. SIA0591.0 es N-(2-aminoetil)-3-amonopropil-trimetoxi-silano. KR 238J es un aducto de amina modificada con metacrilamida disponible en Kenrich petochemicals, Bayonne, NJ. LICA 09 es neopentil(dialil)oxi-tri(dodecil)benceno-sulfonil-titanato.

Tabla 2 Efecto de la densidad y las propiedades mecánicas en el composite de fluoropolímero con un modificador interfacial a diferentes concentraciones

Formulación	Tungsteno (19,35 g/ml)		Termoplástico (1,90 g/ml)		Modificador interfacial (NZ 12 - 1,0 g/ml)		Composite resultante	Módulo de almacenamiento
	% peso	% volumen	% peso	% volumen	% peso	% volumen		
							densidad 8g/cc)	MPa a 25 °C
Ejemplo 1	96,6 %	73,6 %	3,4 %	26,4 %	0,00 %	0,00 %	11,7	3856,0
Ejemplo 2	96,6 %	73,6 %	3,3 %	26,0 %	0,03 %	0,42 %	11,7	743,5
Ejemplo 3	96,7 %	73,6 %	3,1 %	24,3 %	0,14 %	2,09 %	11,7 a 12,2	372,4
Ejemplo 4	97,8 %	73,6 %	0,7 %	5,4 %	1,4 %	21,0 %	véase la nota	
Ejemplo 5	96,7 %	73,5 %	3,3 %	25,8 %	0,05 %	0,74 %	12,2	711,5
Ejemplo 6	96,3 %	71,9 %	3,7 %	27,8 %	0,02 %	0,3 %	12,3	342,8
Ejemplo 7	97,9 %	81,9 %	2,1 %	18,0 %	0,01 %	0,10 %	16,2	véase la nota

Se observó claramente que el tratamiento del polvo de tungsteno causó cambios considerables en las propiedades físicas. En todas las formulaciones, la fluidez se vio gravemente afectada con el tratamiento de un modificador interfacial. El índice de fluidez de los materiales composite aumentó hasta 68 veces los composite no tratados. El efecto realizado también se puede observar en la elongación del material. Los cuatro modificadores interfaciales causaron un aumento en la elongación a la tracción, con NZ 12 y LICA 09 causando los mayores cambios. Aunque los materiales tratados con SIA0591.0 no mostraron un aumento en la fluidez, mostraron un aumento sorprendente de aproximadamente un 50 % de la carga máxima durante la elongación a la tracción en el 91,4 % en peso de composite de tungsteno.

Notas para la Tabla 2:

- (1) Desmenuzado al retirarse del molde
- (2) Calculado y predicho según la tendencia actual de los datos

La Tabla 2 muestra que existe una cantidad eficaz de modificador interfacial. Un aumento por encima de la cobertura de la superficie estequiométrica reducirá las propiedades del material del composite (véase la nota 1).

Tabla 3 Efecto de la densidad y las propiedades mecánicas en los polímeros de PVC con el modificador interfacial NZ 12

Termoplásticos (PVC)							
Tungsteno (19,35)		Termoplástico (1,90 g/ml)		Modificador interfacial (NZ 12 - 1,0 g/ml)		Composite resultante	Módulo de almacenamiento
% peso	% volumen	% peso	% volumen	% peso	% volumen	densidad (g/cc)	MPa a 25 °C
97,4 %	73,1 %	2,6 %	27,0 %	0,00 %	0,00 %	11,6	4407,0
97,4 %	73,1 %	2,6 %	26,5 %	0,03 %	0,4 %	11,7	3564,0
97,5 %	73,1 %	2,4 %	24,8 %	0,1 %	2,0 %	11,9	2590,0
98,0 %	73,5 %	0,5 %	5,6 %	1,4 %	20,9 %	Véase la nota (1)	

Nota para la Tabla 3: (1) Desmenuzado tras la retirada del molde

5 La Tabla 3 muestra que se pueden hacer múltiples composite termoplásticos y termoestables usando una combinación selecta de materiales y que el grado de propiedades incluye densidad, módulo, la elongación puede ser diseñada en los materiales.

Tabla 4 Efecto de la densidad con tungsteno con tamaño de partículas y circularidad

Material	Distribución <min, máx.>	Índice de redondez (circularidad)	Tungsteno* (19,35 g/ml)		Fluoroelastómero Termoplástico (1,90 g/ml)		Composite resultante
			% peso	% volumen	% peso	% volumen	densidad (g/cc)
	Micrómetros	media					
a	1,5,36	16,8	94,0 %	60,6 %	5,9 %	38,6 %	9,9
b	10, 130	16,4	94,0 %	60,6 %	5,9 %	39,0 %	11,5
c	10, 100	15,6	96,3 %	71,3 %	3,5 %	26,3 %	11,4
d	10, 150	15,8	96,6 %	73,2 %	3,3 %	25,4 %	12,3
e	15, 150	16,0	95,4 %	66,9 %	4,6 %	32,8 %	12,4
f	10, 100	16,1	93,9 %	60,0 %	6,1 %	39,6 %	11,4
g	1000, 4000	15,8	89,4 %	45,3 %	10,6 %	54,6 %	9,8

*Con 0,03-0,2 % de modificador interfacial NZ 12

10 La Tabla 4 muestra que el tamaño, la distribución y la circularidad de las partículas tienen un impacto en la densidad del composite. Todas las muestras en la Tabla 4 se hicieron de tal manera que la formulación resultaría en la densidad más alta para el composite resultante. Los materiales d y e tienen la densidad máxima debido a la presencia de materiales de tamaño de partículas promedio, tanto pequeños como grandes, y una circularidad mínima de aproximadamente 14. Los materiales a y g tienen la densidad más baja en la tabla y solo tienen materiales particulados grandes o pequeños. Los otros materiales se apartan un tanto del tamaño o del parámetro de circularidad (de los materiales d y e) que reducen la densidad.

15

Parte experimental 5

20 El material usado para los datos del experimento de fluidez en la Tabla 5 se realizó de la siguiente manera. El material particulado de tungsteno de Technon Plus se modificó y se combinó con el polímero THV220A Dyneon y se introdujo usando un alimentador gravimétrico calibrado en la extrusora. La extrusora era un husillo único de 1,9 cm de Brabender con un husillo personalizado, modificado para crear una compresión baja. Las zonas de calentamiento se ajustaron a 175 °C, 175 °C, 175 °C y 185 °C. Las RPM del husillo se mantuvieron entre 20 y 40. El barril fue enfriado por aire. La velocidad de salida del material fue de aproximadamente 1 metro por minuto. Usando los ajustes anteriores, 92 % en peso de tungsteno Technon Plus pretratado con 0,01 % en peso del modificador interfacial Kenrich NZ12, se combinó con 8 % en peso de THV220A.

25

30 La fluidez típica para los materiales de la invención es de al menos 5 s⁻¹, al menos 10 s⁻¹, aproximadamente 10 a 250 s⁻¹ o aproximadamente 10 a 500 s⁻¹. A fin de medir la fluidez por extrusión, se creó un sistema de prueba personalizado. Se perforó un agujero pequeño (0,192 cm de diámetro) en el lado de una matriz metalúrgica de 3,17 cm. La matriz se usó junto con una prensa metalúrgica instrumentada, que permitió el monitoreo de la temperatura y presión de la matriz. Con la temperatura del material y la presión del conjunto de matrices, el material se extruyó a través del orificio de fluidez. Durante un tiempo determinado, se midió la longitud de la forma resultante y los resultados se usaron para determinar la velocidad máxima. Con estos datos, la fluidez se calculó dividiendo la

35 diferencia de velocidad del extruido por el radio del orificio de la matriz.

Tabla 5 El efecto de la temperatura y presión en la fluidez

Densidad de material 11,2 g/cm ³ (fluoroelastómero)		
Fluidez (1/s)	Temp. de fusión (°C)	Presión de matriz (psi)
7,8	160	5700
60	175	5700
220	190	5700
13	175	9800
30	180	9800
230	190	9800
7,7	190	2400
69	190	5700
230	190	9800

- 5 Los resultados en la Tabla 5 muestran que el aumento de la temperatura de fusión a una presión dada demostró un aumento de la fluidez como se vería por un material viscoelástico. Del mismo modo, un aumento en la presión provoca un aumento en la fluidez, que es de nuevo característico de un material viscoelástico.

Ejemplos de artículos

10 Ejemplo 1 de producción de artículos

Que contiene: poliestireno, polvo Technon, Kronos 2073 y NZ 12 de Ken-React.

Formulación en peso	
Poliestireno	0,06563 g
Material particulado de Technon Plus W	12,1318 g
Material particulado de TiO ₂ de Kronos 2073	0,14719 g
NZ 12 Ken-react	0,2740 g

- 15 El poliestireno se disolvió en una combinación de tolueno, MEK y acetona hasta un sólido total de 38 % en peso. Los dos materiales particulados se dispersaron con agitación en la misma combinación de disolventes y se agregó NZ 12 a esta dispersión. Después de agitar para romper las aglomeraciones de TiO₂, se añadió la solución de poliestireno y se agitó mientras se eliminaba el disolvente, hasta que la combinación se convirtió en un semisólido. Este material fue luego moldeado por compresión en una plantilla con el gancho n.º 1.

20

Ejemplo del artículo 2

Que contiene: poliestireno, polvo de Technon y Ken-React NZ 12.

Formulación en peso	
Poliestireno	0,6011 g
Material particulado W de Technon Plus	12,0927 g
NZ 12 Ken-react	0,03 g*

25

El poliestireno se disolvió en una combinación de tolueno, MEK y acetona hasta un sólido total de 38 % en peso. El material particulado de W se dispersó con agitación en la misma combinación de disolventes y se agregó NZ 12 a esta dispersión. La solución de poliestireno se añadió y se agitó mientras se eliminaba el disolvente hasta que la combinación se convirtió en un semisólido. Este material fue luego moldeado por compresión en un lastre deslizante.

30

Ejemplo del artículo 3

Que contiene: Polímero de poliéster, polvo de Technon, TiO₂Kronos 2073 y NZ 12Ken-React.

Formulación en peso	
Polímero de poliéster	0,4621 g
Material particulado W de Technon Plus	13,0287 g
Material particulado de TiO ₂ de Kronos 2073	1,5571 g
NZ 12 Ken-react	0,0366 g
Peróxido de MEK	

35

El polímero de poliéster se añadió al material particulado de W y TiO₂. Se añadió acetona para ayudar en la dispersión de NZ 12. Después de que la combinación comenzara a mostrar signos de desarrollo de color, es decir,

ES 2 716 941 T3

se añadió dispersión de TiO₂ más acetona y luego el peróxido de MEK. Este material fue moldeado por compresión en una platina de deslizamiento.

Ejemplo de artículo 4

5

Que contiene: Polímero de poliéster, polvo de Technon, TiO₂ de Kronos 2073 y NZ 12 de Ken-React.

Formulación en peso	
Polímero de poliéster 3M	1,6000 g
Material particulado W de Technon Plus	36,3522 g
Material particulado de TiO ₂ de Kronos 2073	4,8480 g
NZ 12 Ken-react	0,0400 g
Peróxido de MEK	

10 El polímero de poliéster se añadió al material particulado de W y TiO₂. Se añadió acetona para ayudar en la dispersión de NZ 12. Después de que la combinación comenzara a mostrar signos de desarrollo de color, es decir, se añadió dispersión de TiO₂ más acetona y luego el peróxido de MEK. Este material se moldeó por compresión en el lastre de deslizamiento n.º 1.

Ejemplo del artículo 5

15

Que contiene: Fluoroelastómero, material particulado de Technon y NZ 12 de Ken-React.

Formulación en peso	
Fluoroelastómero THV220A Dyneon	1,6535 g
Material particulado W de Technon Plus	36,8909 g
NZ 12 Ken-react	0,0400 g

20 El NZ 12 se combinó en el material particulado W con la ayuda de acetona. El THV220A se disolvió en acetona a 38 % en peso y luego se agregó a la suspensión de W. Esta combinación se agitó hasta que se eliminó el disolvente y solo queda la combinación de polímeros y luego el material se moldea por compresión en una prensa metalúrgica de 1,25 pulgadas. Este gran granulado se cortó en cubitos y se secó en horno a 104 °C hasta sequedad, luego se reformó en una prensa metalúrgica a 5700 lb-in² y 177 °C. La densidad de este material fue de 11,7 g-cm⁻³.

25 En estos ejemplos, el material particulado de tungsteno se trata primero con el modificador interfacial. Esto se hace resolviendo la cantidad deseada del modificador interfacial en un vaso de precipitados de 250 ml que contiene 50 ml de disolvente (generalmente isopropilo, o algún otro alcohol) y luego agregando 100 gramos de material particulado de tungsteno en el vaso de precipitados. La suspensión resultante se mezcla a fondo en un baño de vapor hasta que la mezcla no pueda agitarse más y la mayor parte del disolvente se ha eliminado. El vaso de precipitados que
30 contiene el material particulado de tungsteno y el modificador interfacial se coloca a continuación en un horno de aire forzado durante 30 minutos a 100 °C. El tungsteno tratado se agrega a un vaso de precipitados de 100 ml que contiene una solución sólida de THV220A disuelto en acetona. La mezcla se calienta luego a 30 °C y se agita continuamente hasta que la mayor parte de la acetona se haya evaporado. Luego, el composite se coloca en un
35 horno de aire forzado durante 30 minutos a 100 °C. Después del secado, el composite se presiona en un cilindro de 3,17 cm en una matriz metalúrgica a 200 °C y 4,5 toneladas métricas de fuerza de empuje. Tras transcurrir 5 minutos, la matriz se deja enfriar bajo presión hasta 50 °C. Después de liberar la presión, la muestra del composite se retira de la matriz y se miden las propiedades físicas. Véase la tabla siguiente para las composiciones y propiedades medidas. THV220A es un copolímero de tetra-fluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.
40 NZ 12 es neopentil(dialil)oxi-tri(dioctil)fosfato-zirconato. SIA0591.0 es N-(2-aminoetil)-3-amonopropil-trimetoxi-silano. KR 238J es un aducto de amina modificada con metacrilamida disponible en Kenrich petrochemicals, Bayonne, NJ. LICA 09 es neopentil(dialil)oxi-tri(dodecil)benceno-sulfonil-titanato.

RESULTADOS

45 Muestras similares a las fórmulas preparadas anteriormente usando disolvente de pentanol y modificador para disolvente de tratamiento.

<u>Pentanol</u>	Temp. de pretratamiento (C)	Densidad extruida (g/cc)	Velocidad de cizalla (1/s)	Elongación a la tracción (%)
Muestra 1	80	10,0854	2,3415	243,75 %
Muestra 2	135	8,1879	5,3610	175,00 %
<u>Isopropanol</u>	Temp. de pretratamiento (C)	Densidad extruida (g/cc)	Velocidad de cizalla (1/s)	Elongación a la tracción (%)
Muestra 3	80	10,5398	0,5703	225,00 %
Muestra 4	135	9,9231	0,4027	153,03 %

ES 2 716 941 T3

Las series llevan el nombre del disolvente usado en la compatibilización. La predicción se refiere a la elongación predicha si se limita el intercambio de disolvente.

5 Datos de material compatible con pentanol

Muestra 1 - temperatura 80 °C

Velocidad de cizalla		
Análisis 1	2,2976	
Análisis 2	2,2164	
Análisis 3	2,5106	
Media	2,3415	
Densidad		
Adhesión 1	10,0367	
Adhesión 2	10,0406	
Adhesión 3	10,1788	
Media	10,0854	
Elongación	Pentanol	Isopropanol
80	243,75 %	225,00 %

10 Muestra 2 - temperatura 135 °C

Velocidad de cizalla		
Análisis 1	5,2428	baja temp.
Análisis 2	4,2487	baja temp.
Análisis 3	6,5916	a temp.
Media	5,3610	
Densidad		
Adhesión 1	8,1621	Media
Adhesión 2	8,1939	RelStdDev
Adhesión 3	8,2078	
Media	8,1879	
Elongación	Pentanol	Isopropanol
80	175,00 %	153,03 %

Propiedades físicas pertinentes de materiales usados en el experimento

	Ebullición/fusión (°C)	Densidad (g/cc)
2-propanol (1)	82,4	0,785
n-pentanol (1)	137,0	0,811
Acetona (1)	56,2	0,7857
NZ12	104,4	1,06
THV220A (s)	110,0	1,9
Taegutec (s)	3683,2	18,4

15 El análisis de los datos de elongación mostró que había una fuerte correlación con la temperatura. Independientemente del disolvente, la elongación del material extruido fue de aproximadamente 225 % a 80 °C y 175 % a 135 °C. Se observó un pequeño aumento en la elongación en materiales compatibilizados usando pentanol, y el aumento fue consistente para ambas temperaturas. Este aumento produjo una elongación del 175 %, todavía
 20 mucho menor que el valor previsto del 225 %. Estas observaciones concluyen que el mecanismo limitante para la reacción de acoplamiento no es el intercambio de disolvente, y que un mecanismo dentro del agente de acoplamiento está limitado por la dependencia de la temperatura.

25 Descripción detallada de los dibujos

La Figura 1 muestra una vista isométrica de una prótesis endovascular que comprende un composite de metal-polímero de la invención. La prótesis endovascular se puede extruir en una sección transversal circular hueca y se puede tallar con métodos mecánicos o de láser conocidos del tubo extruido del composite. La prótesis endovascular también puede moldearse directamente en la forma mostrada. La prótesis endovascular 10 puede comprender el

composite y tener miembros flexibles 11 que permiten la expansión tras la colocación en un lumen vascular. La prótesis endovascular tiene miembros curvados 13 y miembros lineales 12 que pueden formarse a partir del composite mediante técnicas de moldeo directo o tallando las estructuras de un tubo moldeado.

5 La utilidad del material extruible que puede tener propiedades viscoelásticas se ilustra en las siguientes Figuras. En las Figuras, se ejemplifican objetos extruidos que se pueden usar en un modo cooperativo. En cada una de las Figuras, se forman formas cooperativas que pueden interactuar y entrelazarse para formar una estructura mecánica estable. La flexibilidad de la estructura general, junto con la flexibilidad de los insertos y rebajes, hace que las estructuras extruidas sean utilizables en su función prevista.

10 La Figura 2A muestra un miembro extruido que tiene un aspecto simétrico. El objeto extruido 20 tiene un cuerpo 21 con un inserto 23A y un rebaje simétrico 24A. Dicha estructura 20 puede extruirse y cortarse a longitud y luego cada longitud se puede acoplar con un miembro simétrico de tal manera que el inserto 23A se pueda insertar en el rebaje 24B simultáneamente con la inserción del inserto 23B en el rebaje 24A para conectar el cuerpo 21 con el cuerpo 22 al formar un conjunto fijo mecánicamente estable. Ese conjunto se muestra en la Figura 2B. En la Figura 2A, se forma un objeto que se llena esencialmente en su totalidad en todo el cuerpo combinado.

20 La invención se puede realizar adicionalmente en un miembro hueco flexible que se puede unir usando pestañas de entrelazado formadas por extrusión. En la Figura 3A, un extruido esencialmente circular se muestra en sección transversal. La Figura 3A muestra la estructura después de la extrusión antes del procesamiento posterior a la extrusión en una unidad útil flexible. La unidad 30 muestra un cuerpo 31, una bisagra coextruida pero flexible 33, una primera pestaña de entrelazado 32A y una segunda pestaña de entrelazado cooperativa 32B en la unidad extruida. Una porción extraíble 34 puede ser extraída, cortada o retirada de la porción extruida 30 para permitir la apertura y el cierre eficaces del extruido circular usando las pestañas cooperantes 32A y 32B. Dependiendo del grado de flexibilidad, la bisagra opcional 33 puede ser coextruida con tecnologías de extrusión conocidas para formar una bisagra flexible con el material extruible de alta densidad en el cuerpo 31. La bisagra extruible 33 puede comprender materiales elastoméricos típicos que incluyen los fluoropolímeros del composite, pero también puede incluir materiales poliméricos gomosos típicos, tales como poliisobutilenos, copolímeros en bloque ABA y otros cauchos bien conocidos o materiales poliméricos flexibles.

30 Las Figuras 4 y 4A muestran un miembro extruido adicional en sección transversal que puede usarse para formar una estructura útil de la invención. En la Figura 4A, la estructura puede extruirse con un extruido 40, un cuerpo 45. El cuerpo 45 incluye un inserto flexible 42 y una apertura flexible 41 que puede cooperar para ajustar a presión una forma de una junta de entrelazado útil. El cuerpo 45 comprende adicionalmente una parte de bisagra flexible 43 que puede comprender una bisagra flexible como se ha desvelado anteriormente. El cuerpo también se forma usando aperturas 44 que pueden permanecer dentro de la estructura unida esencialmente sólida que se muestra en la Figura 4B.

40 Las Figuras 5-11 muestran datos que demuestran las propiedades viscoelásticas de los ejemplos de la invención y la adaptabilidad de la tecnología para formar las propiedades deseadas en los materiales.

La Figura 12A muestra un miembro extruido que tiene un aspecto simétrico. El objeto extruido 20 tiene un cuerpo 21 con un inserto 23A y un rebaje simétrico 24A. Dicha estructura 20 puede extruirse y cortarse a la longitud y luego cada longitud se puede acoplar con un miembro simétrico de tal manera que el inserto 23A se pueda insertar en el rebaje 24B simultáneamente con la inserción del inserto 23B en el rebaje 24A para entrelazar el cuerpo 21 con el cuerpo 22 al formar un conjunto fijo mecánicamente estable. Ese conjunto se muestra en la Figura 12B. En la Figura 12A, se forma un objeto que se llena esencialmente en su totalidad en todo el cuerpo combinado.

50 La invención puede realizarse adicionalmente en un miembro hueco flexible que puede unirse usando pestañas de entrelazado formadas por extrusión. En la Figura 13A, un extruido esencialmente circular se muestra en sección transversal. La Figura 13A muestra la estructura después de la extrusión antes del procesamiento posterior a la extrusión en una unidad útil flexible. La unidad 30 muestra un cuerpo 31, una bisagra coextruida pero flexible 33, una primera pestaña de entrelazado 32A y una segunda pestaña de entrelazado cooperativa 32B en la unidad extruida. Una porción extraíble 34 puede ser extraída, cortada o retirada de la porción extruida 30 para permitir la apertura y el cierre eficaces del extruido circular usando las pestañas cooperantes 32A y 32B. Dependiendo del grado de flexibilidad, la bisagra opcional 33 puede ser coextruida con tecnologías de extrusión conocidas para formar una bisagra flexible con el material extruible de alta densidad en el cuerpo 31. La bisagra extruible 33 puede comprender materiales elastoméricos típicos, incluidos los fluoropolímeros del composite, pero también pueden incluir materiales poliméricos de caucho típicos, tales como poliisobutileno, copolímeros en bloques ABA y otros cauchos o materiales poliméricos flexibles bien conocidos.

65 Las Figuras 14 y 14A muestran un miembro extruido adicional en la sección transversal que se puede usar para formar una estructura útil de la invención. En la Figura 14A, la estructura puede extruirse con un extruido 40, un cuerpo 45. El cuerpo 45 incluye un inserto flexible 42 y una apertura flexible 41 que pueden cooperar para ajustar a presión una forma de junta de entrelazado útil. El cuerpo 45 comprende adicionalmente una parte de bisagra flexible 43 que puede comprender una bisagra flexible como se ha desvelado anteriormente. El cuerpo también se forma

usando aperturas 44 que pueden permanecer dentro de la estructura unida esencialmente sólida que se muestra en la Figura 14B.

5 Las Figuras 15-17 muestran el rendimiento de extrusión del composite de la invención a partir de los Ejemplos en condiciones variadas de temperatura y presión que muestran que el material es capaz de extruirse en condiciones alcanzables en el equipo de producción.

REIVINDICACIONES

1. Un composite viscoelástico de metal y polímero que comprende:
 - 5 (a) un material particulado metálico, teniendo el material particulado un tamaño de partículas superior a 10 micrómetros, una distribución del tamaño de partículas de manera que hay al menos un 5 % en peso de material particulado en el intervalo de 10 a 70 micrómetros y al menos un 5 % en peso de material particulado en el intervalo de 70 a 250 micrómetros para formar el composite; y
 - 10 (b) una fase de polímero termoplástico;

en donde el composite viscoelástico tiene una elongación a la tracción de al menos el 5 %, y en donde hay agregado un modificador interfacial al material particulado metálico o el material particulado metálico está pre-tratado con el modificador interfacial antes de combinar el material particulado metálico con el polímero, de modo que el modificador interfacial proporciona un recubrimiento exterior en el material particulado y el composite comprende del

 - 15 0,005 al 4 % en peso de dicho modificador interfacial; y
 - en donde el modificador interfacial comprende un material orgánico, y el polímero tiene una polaridad que coincide con la del modificador interfacial.
2. El composite de la reivindicación 1, en donde el composite viscoelástico tiene una elongación a la tracción de al
 - 20 menos el 100 %.
 3. El composite viscoelástico de la reivindicación 1, en donde el composite tiene una resistencia a la tracción de al menos 0,2 MPa y una cizalla termoplástica de al menos 5 s-1.
 - 25 4. El composite de la reivindicación 1, en el que el material particulado metálico comprende una partícula metálica que tiene una distribución de tamaño de partículas que varía de 10 a 1.000 micrómetros.
 5. El composite de la reivindicación 1, en el que el material particulado puede contener al menos el 5 % en peso de un material particulado en el intervalo de 250 a 500 micrómetros.
 - 30 6. El composite de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material particulado metálico tiene un volumen excluido del 13 % al 61 %, en donde el volumen excluido significa el espacio que queda después de aglomerar la distribución de partículas.
 - 35 7. El composite de la reivindicación 1, en el que el material particulado metálico comprende zinc, estaño, hierro, bismuto o tungsteno.
 8. El composite de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende un fluoropolímero.
 - 40 9. El composite de la reivindicación 1, en el que el material particulado metálico comprende una partícula de aleación, una partícula bimetálica o una partícula de carburo de tungsteno.
 10. Una prótesis endovascular que comprende el composite de la reivindicación 1.
 - 45 11. Una bala de escopeta que comprende el composite de la reivindicación 1.
 12. La bala de la reivindicación 11, que comprende ondulaciones moldeadas en la bala para reducir la resistencia aerodinámica y mejorar el vuelo durante el desplazamiento de la bala.
 - 50 13. Un proyectil que comprende el composite de la reivindicación 1.
 14. El proyectil de la reivindicación 13 que comprende una camisa de metal.
 15. El proyectil de la reivindicación 14, en el que la camisa tiene un extremo delantero cónico y un extremo posterior
 - 55 abierto.
 16. Un señuelo de pesca que comprende un gancho y una parte de lastre que comprende el composite de la reivindicación 1.
 - 60 17. Un peso que comprende un medio de unión y un artículo que comprende el composite de la reivindicación 1.
 18. El peso de la reivindicación 17, en el que el medio de unión es una pinza.
 19. El peso de la reivindicación 17, en el que el medio de unión es una capa adhesiva.
 - 65 20. El composite de la reivindicación 1, en el que la fuerza de adherencia de dispersión de van der Waals entre las

moléculas en partículas adyacentes es inferior a $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la dimensión de unión de van der Waals es de 1,5 a 1,8 Å.

5 21. Un peso de rueda, un peso de cigüeñal o un peso de eje de transmisión de un automóvil y un peso de lastre de un avión que comprende el composite de la reivindicación 1.

22. Una batería que comprende el composite de la reivindicación 1.

10 23. Un semiconductor que comprende el composite de la reivindicación 1.

24. Una barra de combustible nuclear que comprende el composite de la reivindicación 1.

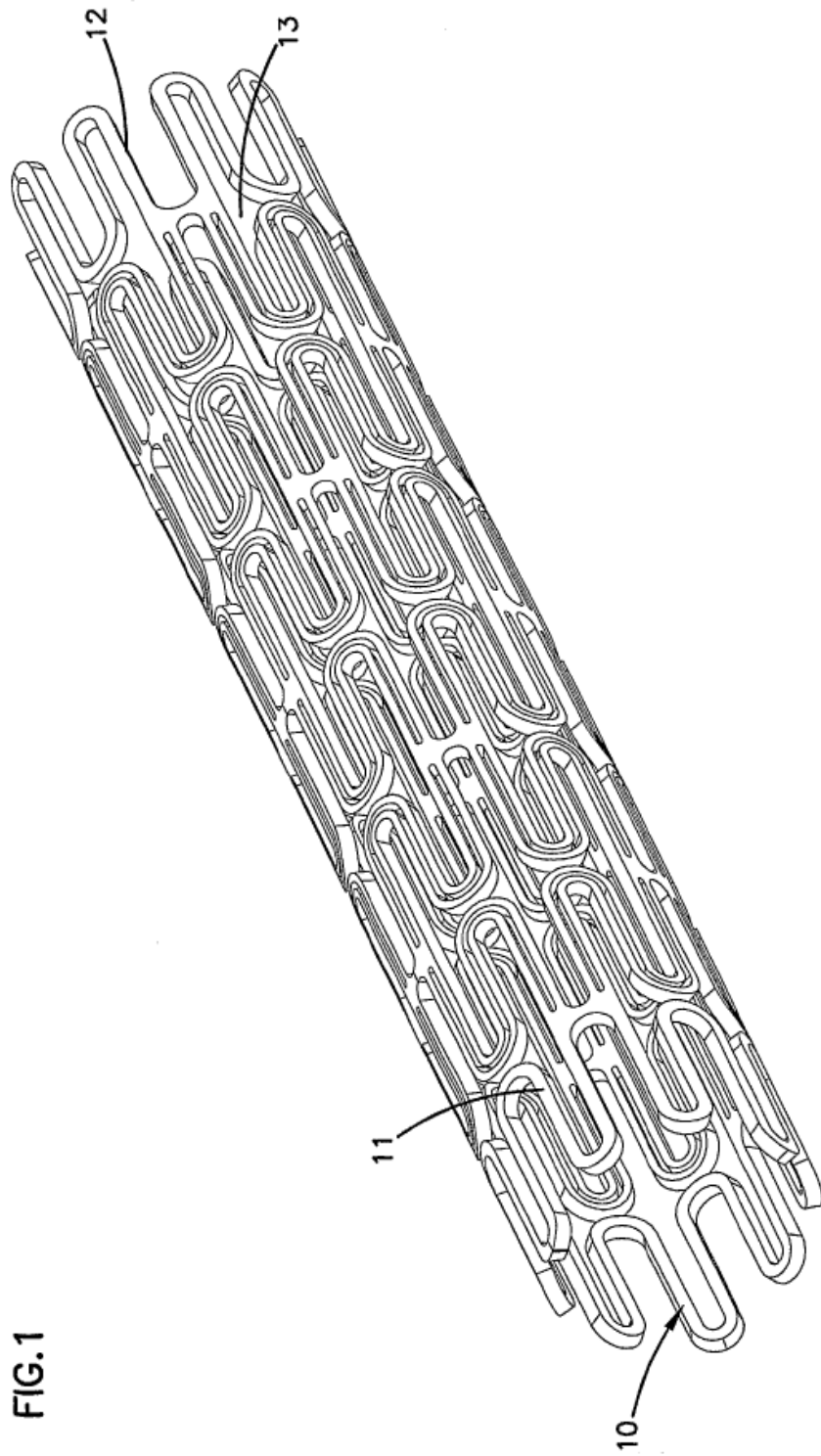


FIG.1

FIG.2A

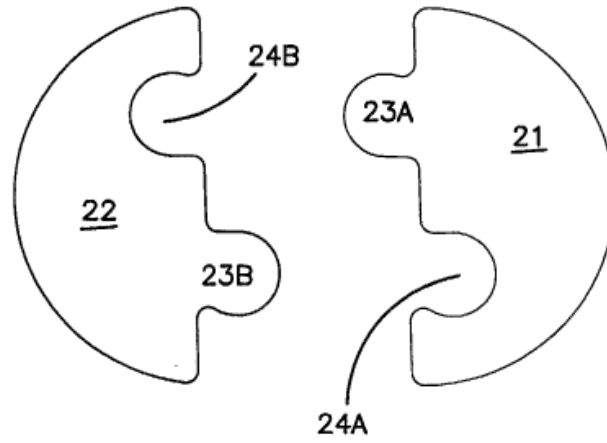


FIG.2B

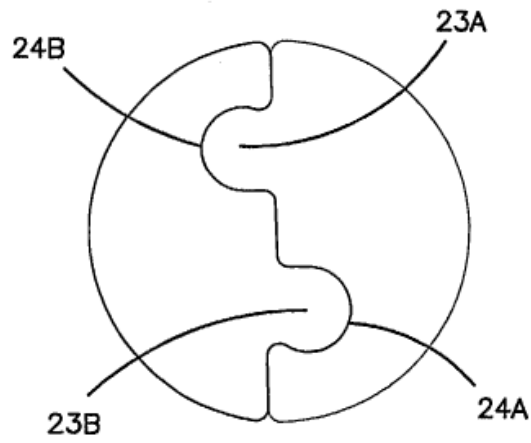


FIG. 3A

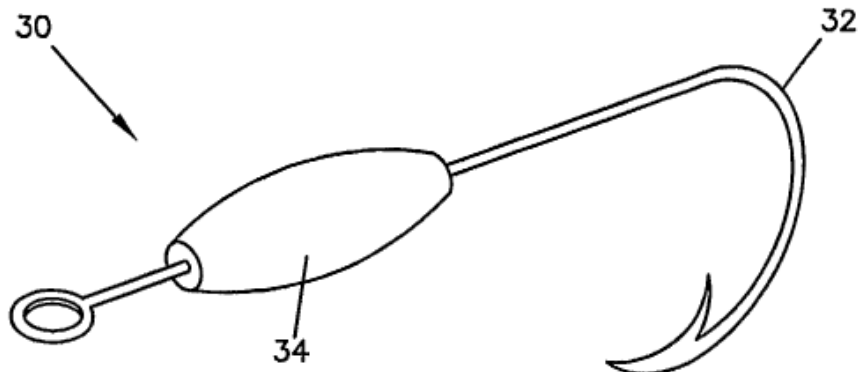


FIG. 3B

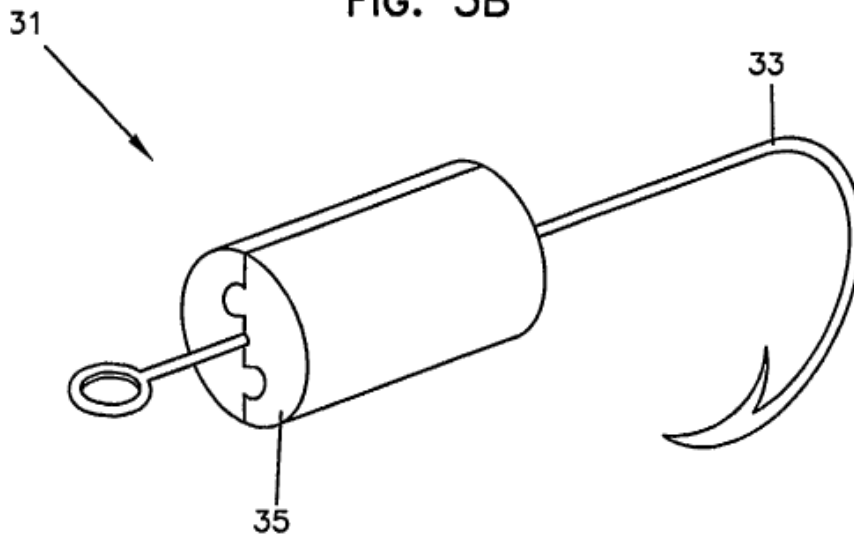


FIG. 4A

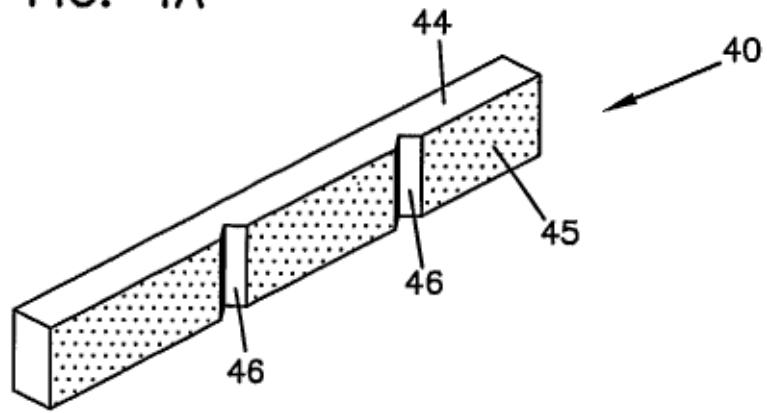


FIG. 4B

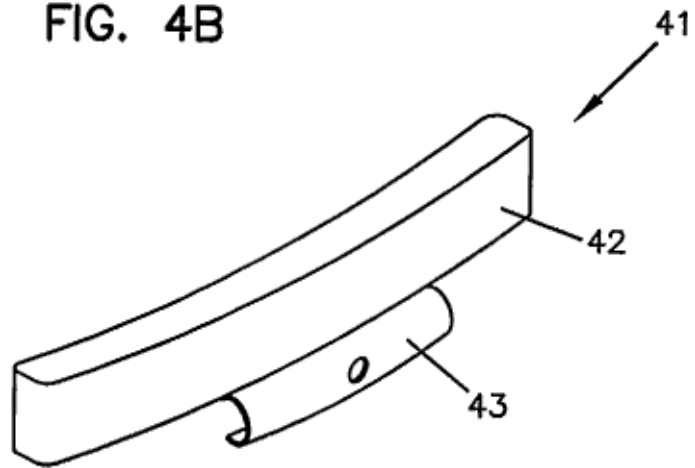


FIG. 5

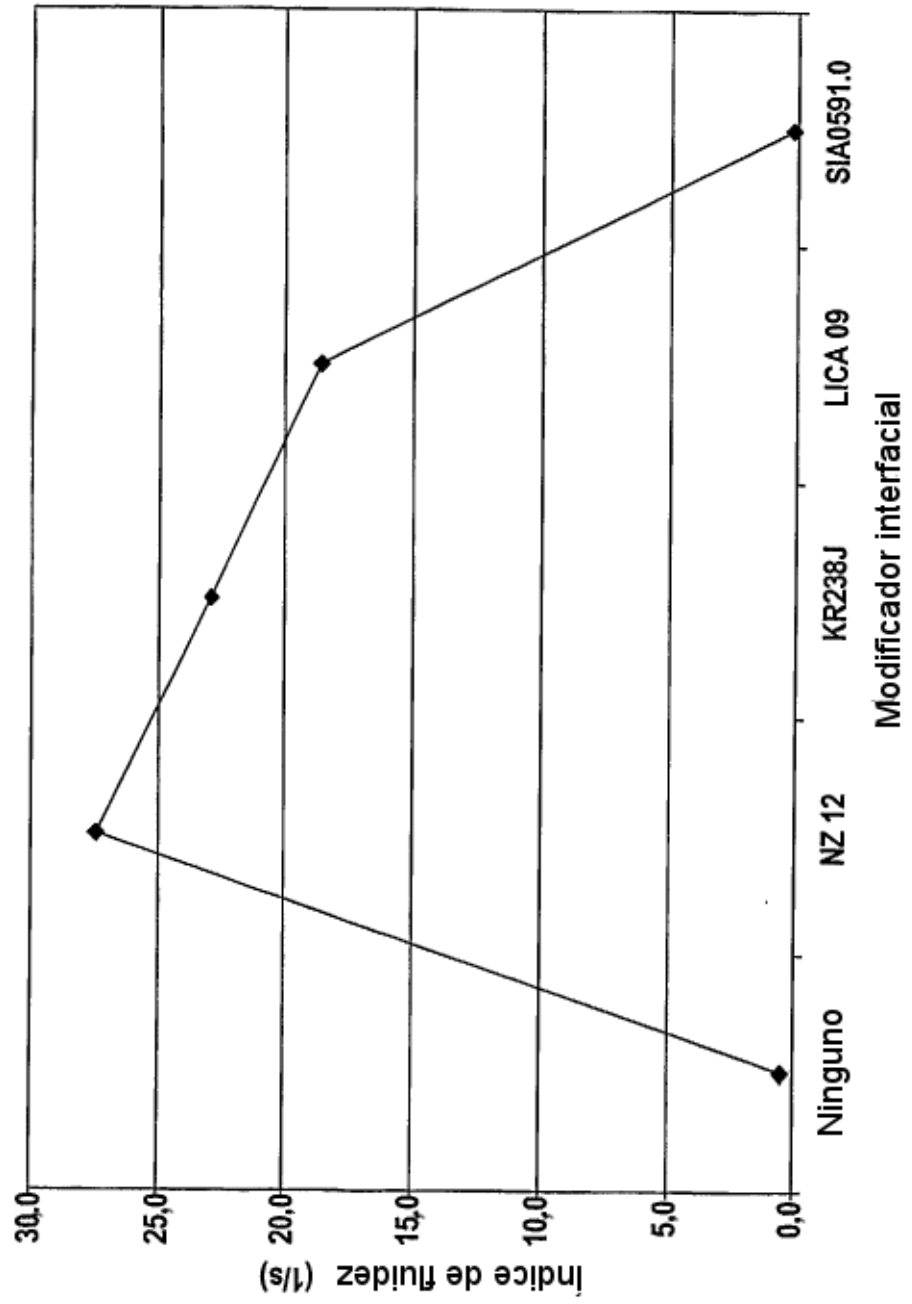


FIG. 6

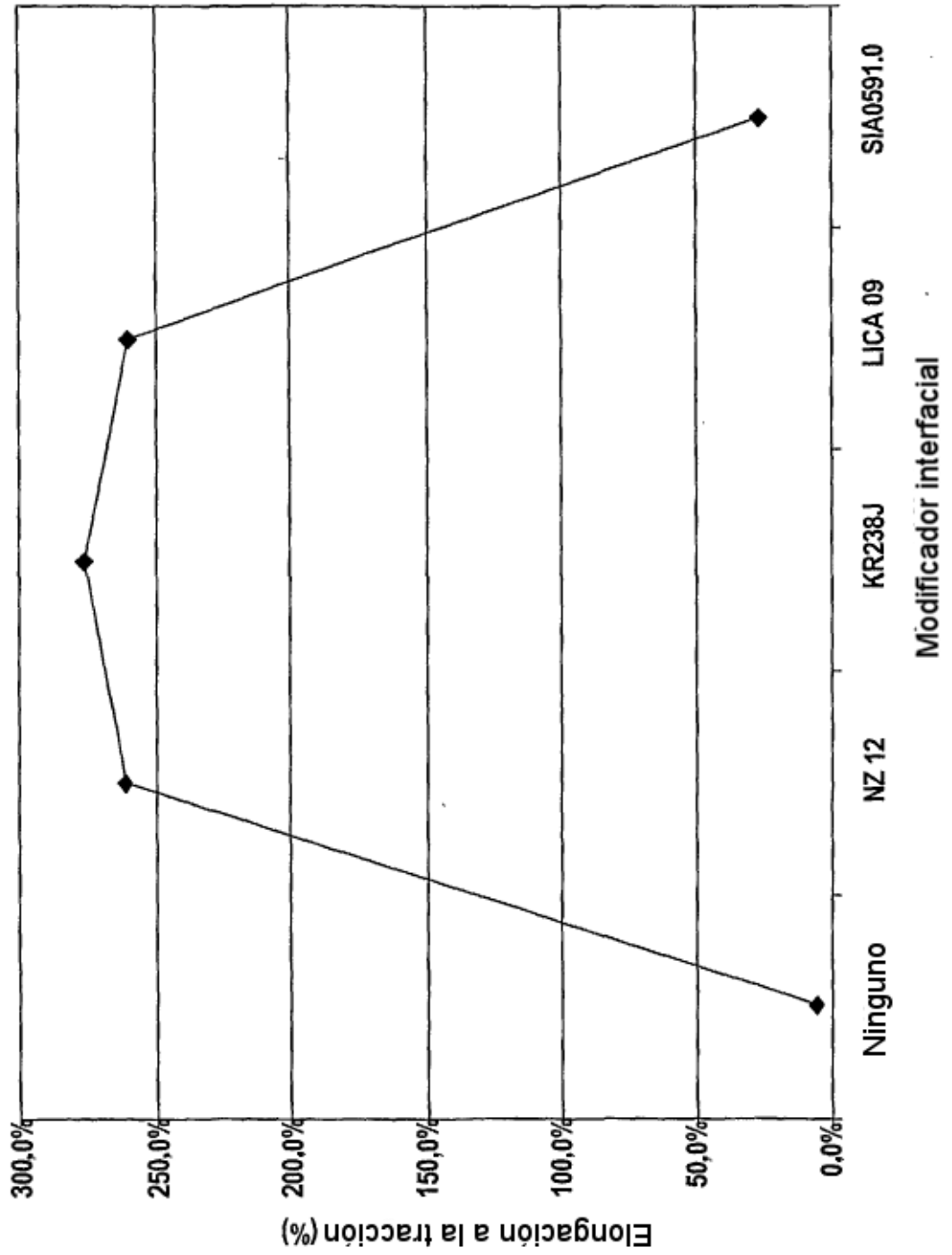


FIG. 7

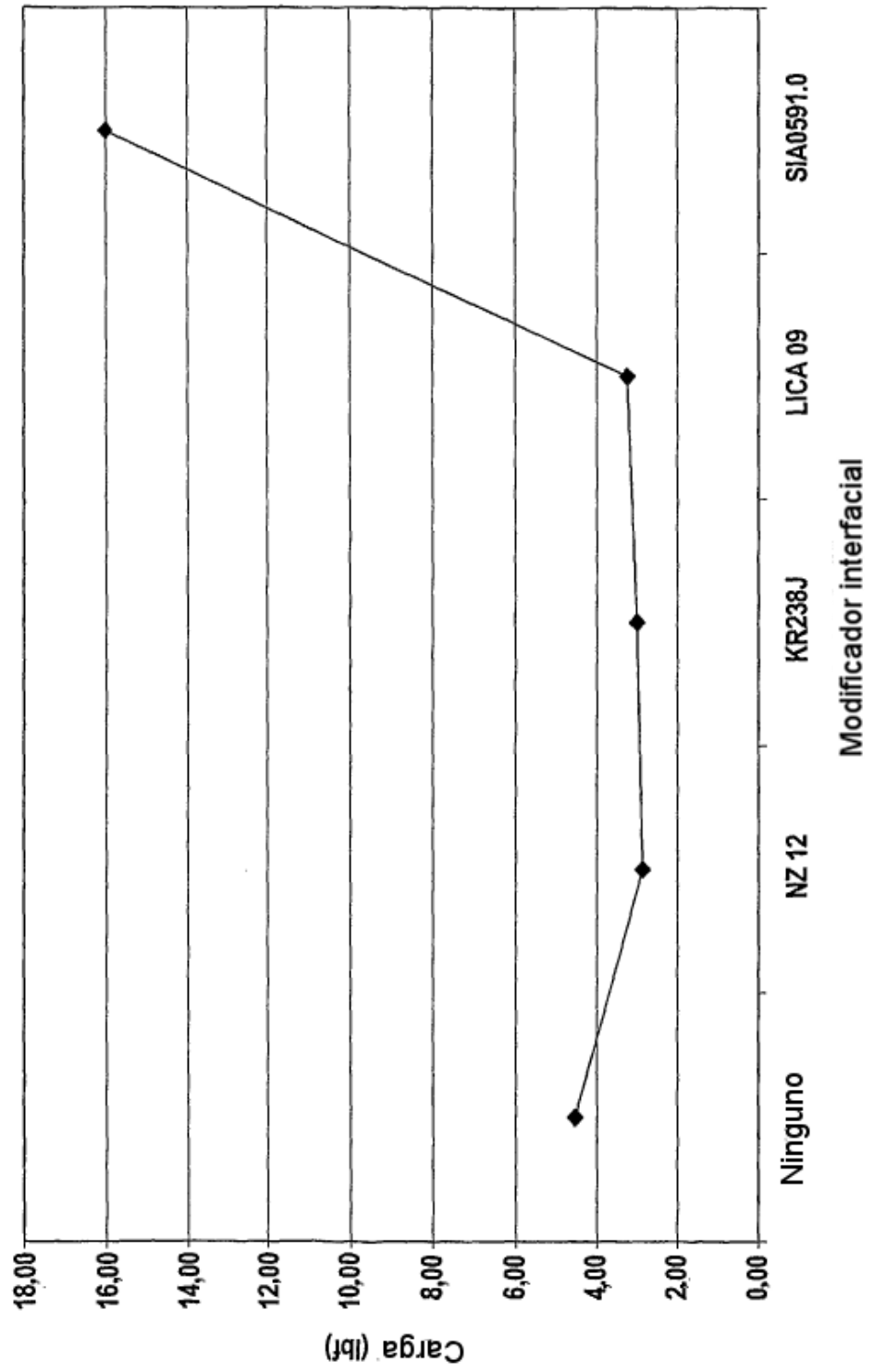


FIG. 8

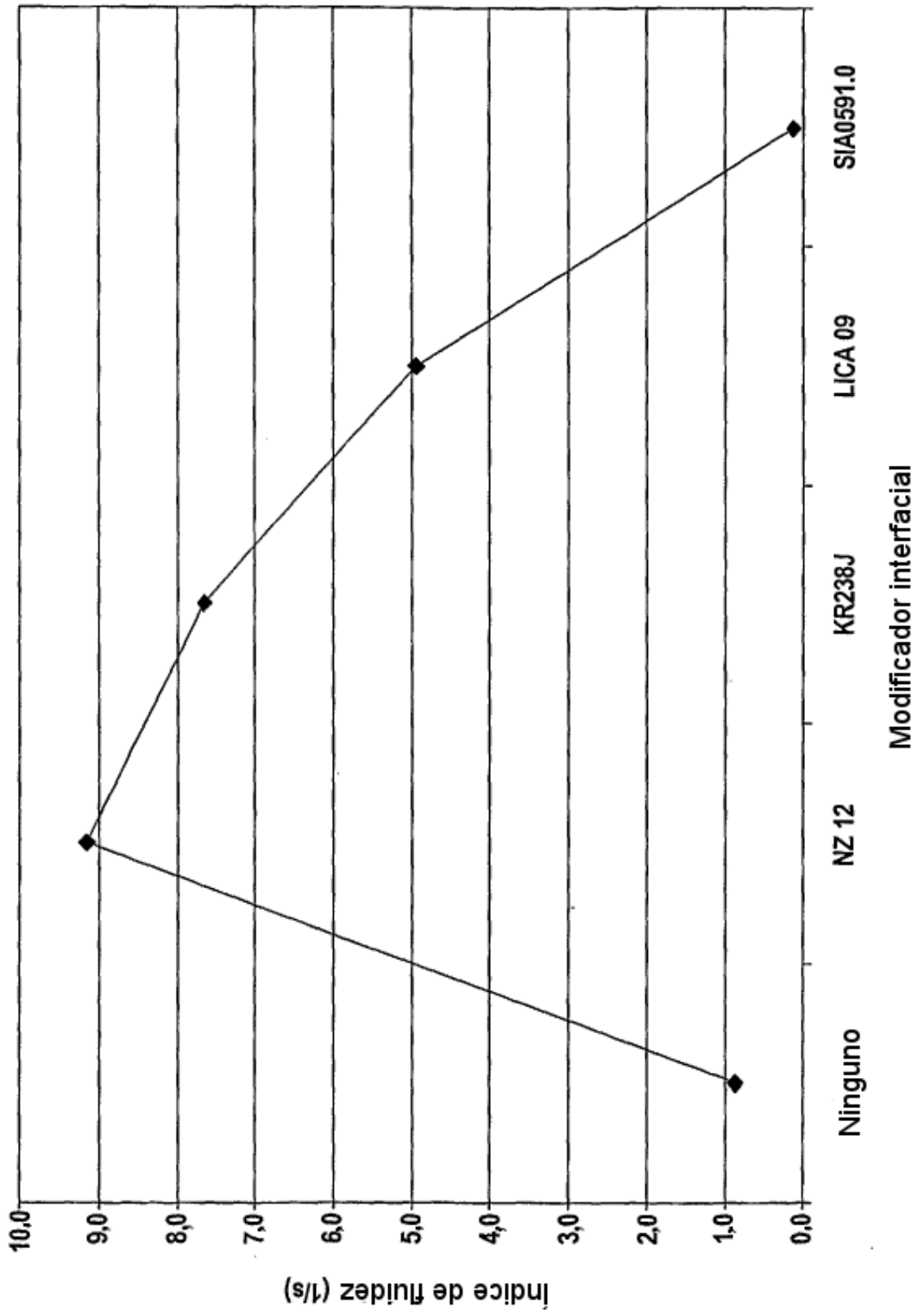


FIG. 9

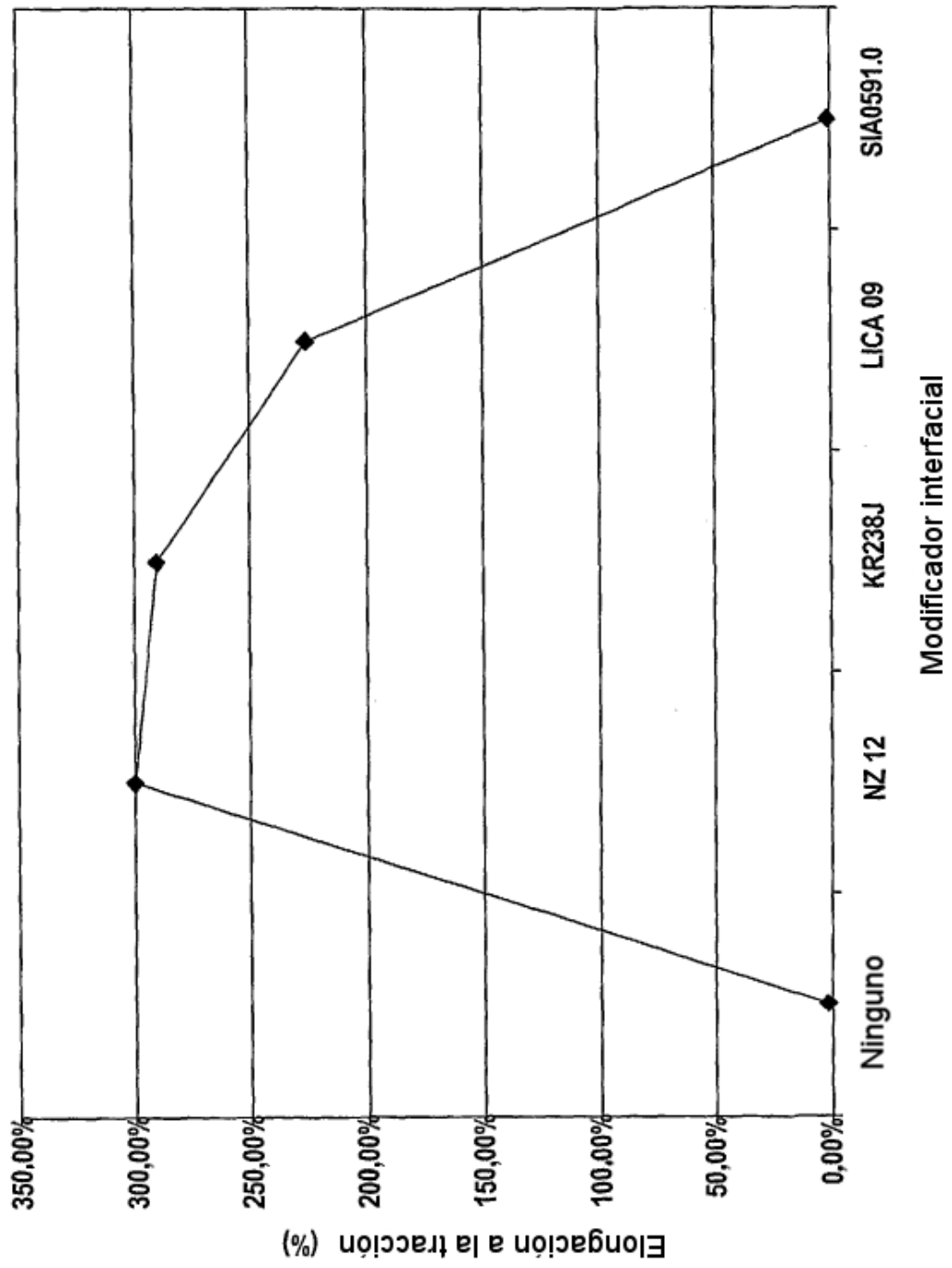


FIG. 10

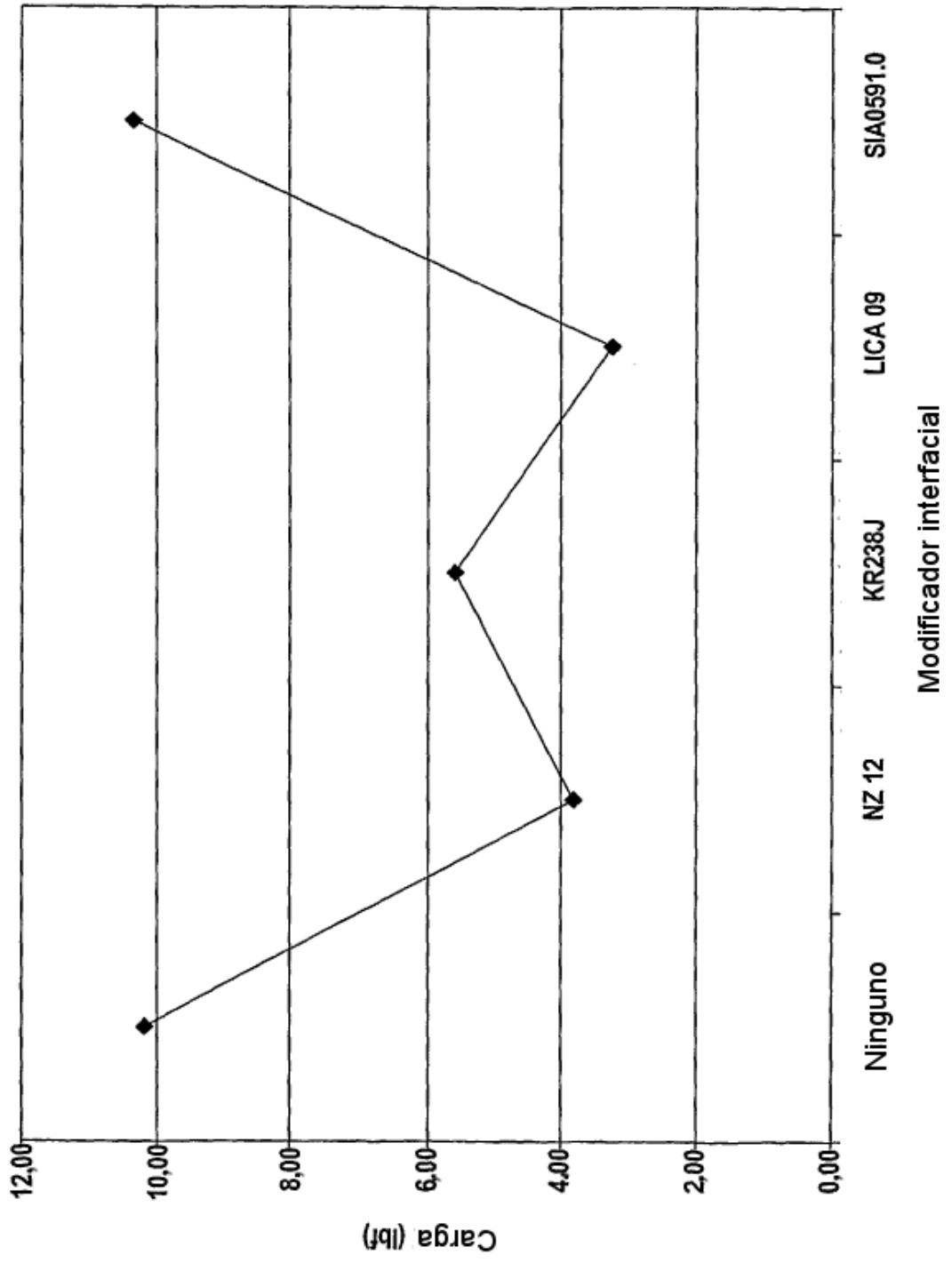


FIG. 11

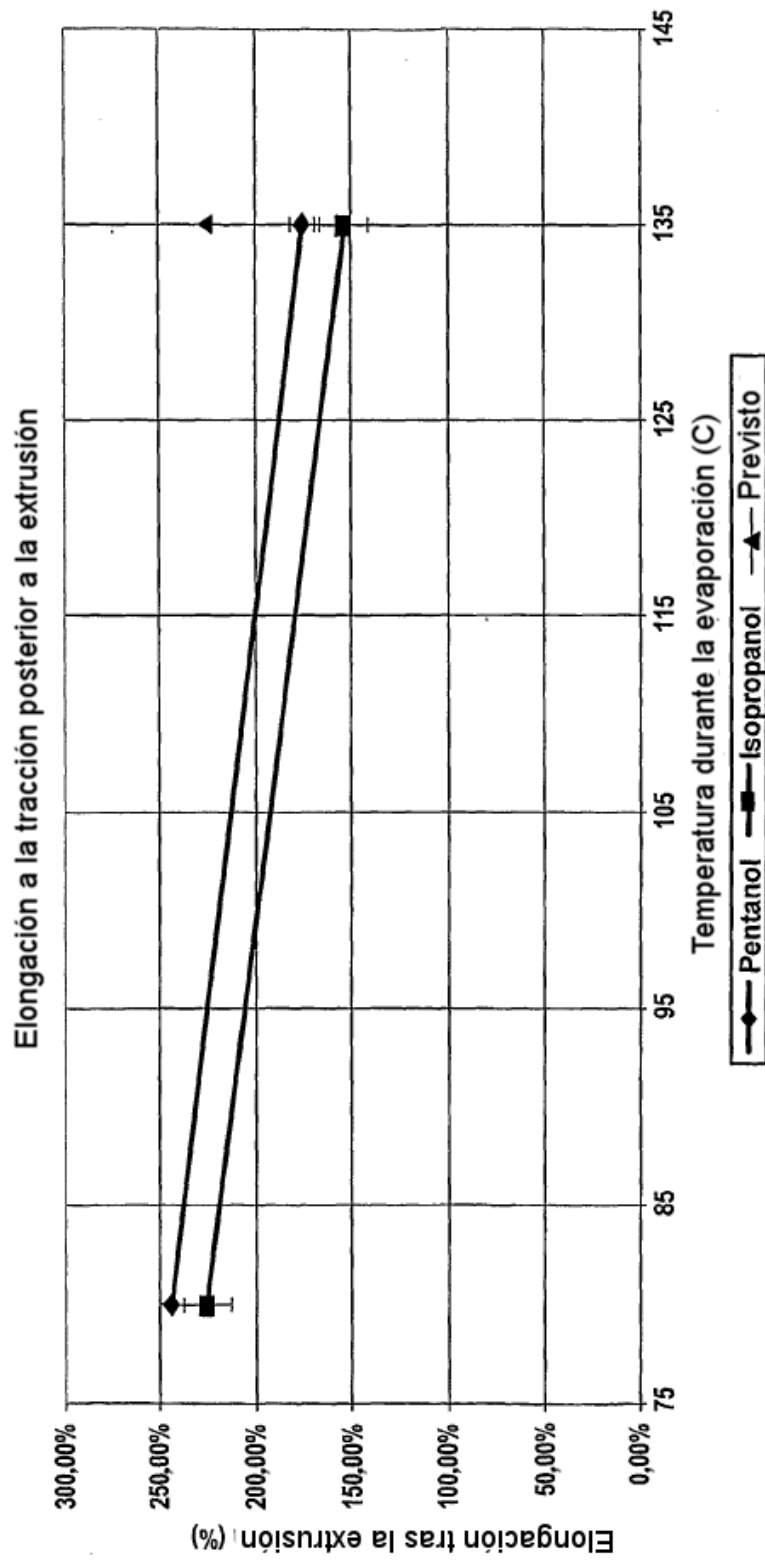


FIG. 12A

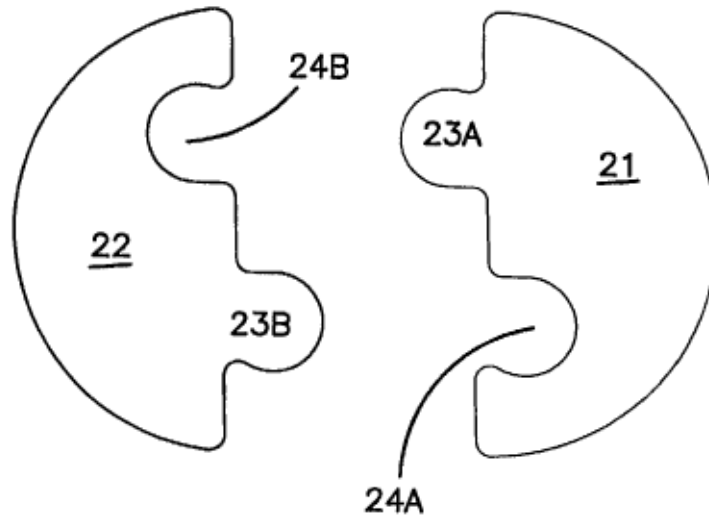
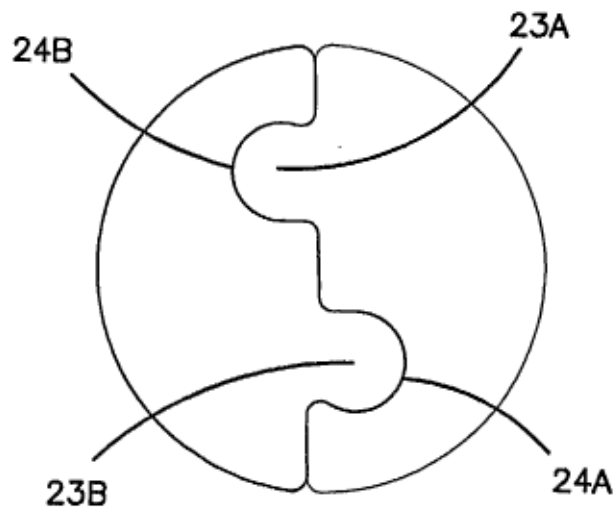


FIG. 12B



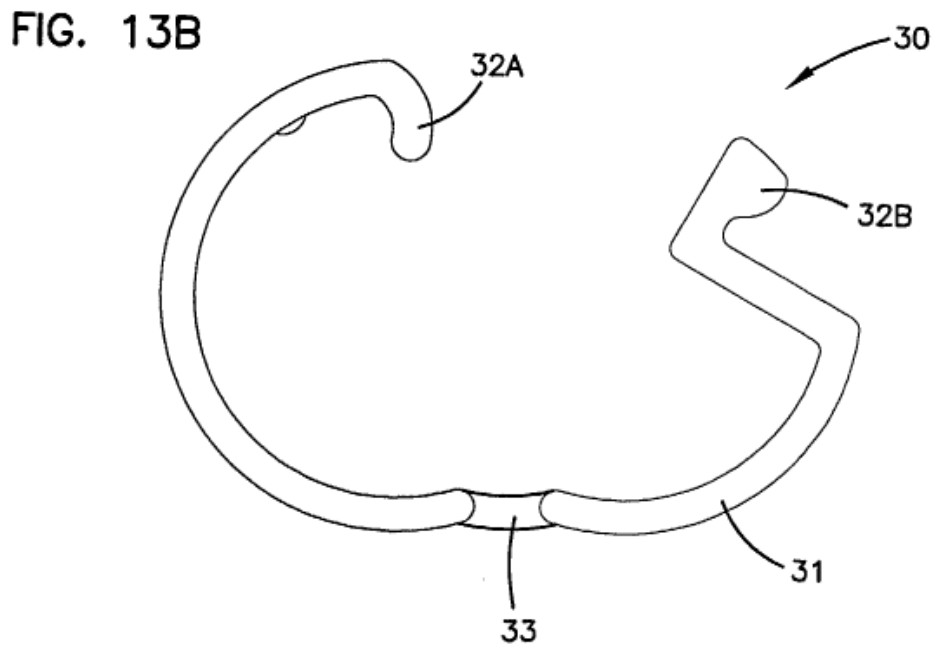
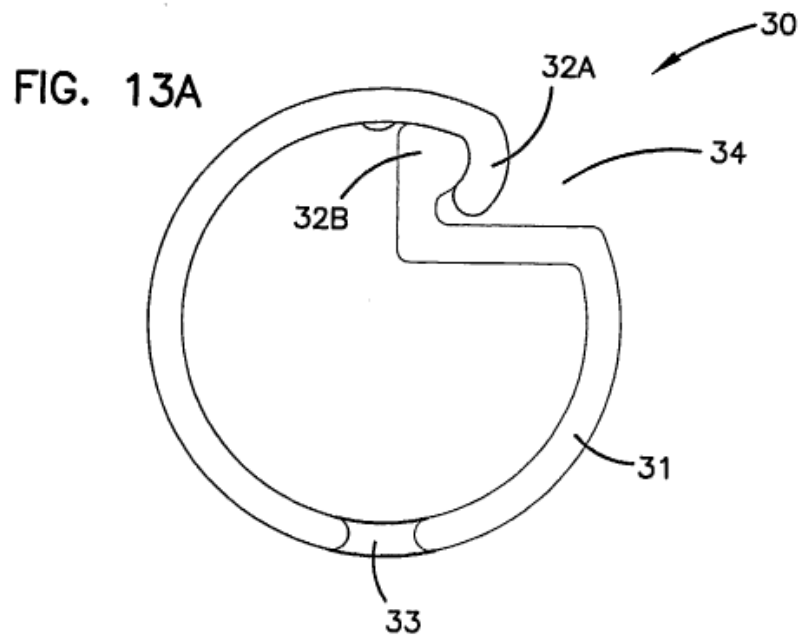


FIG. 14A

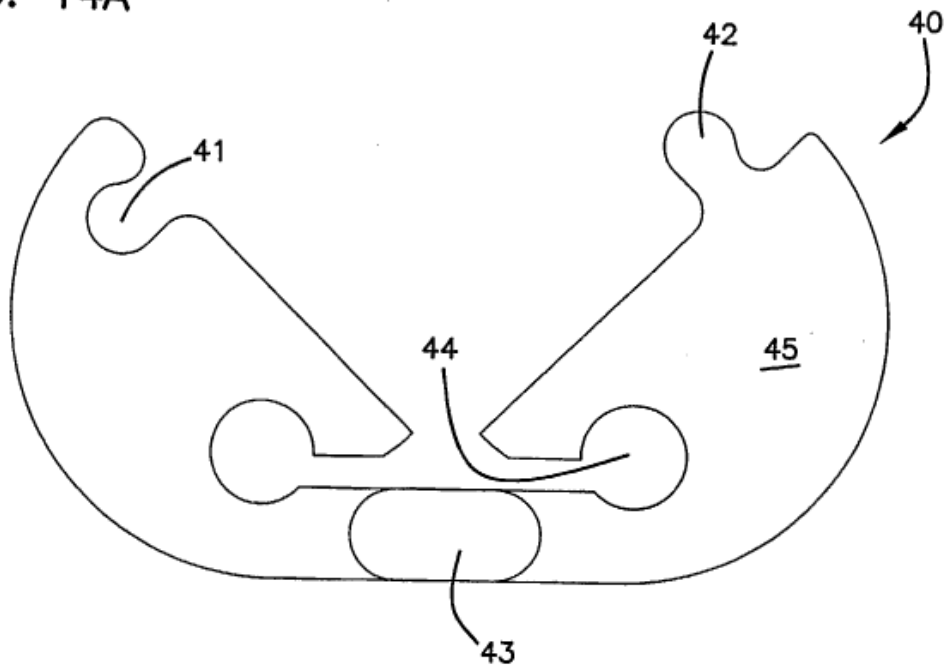
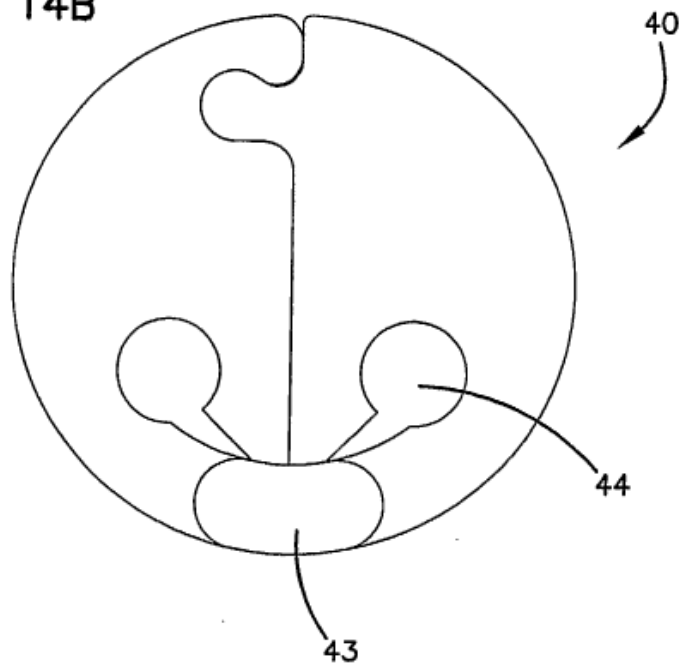


FIG. 14B



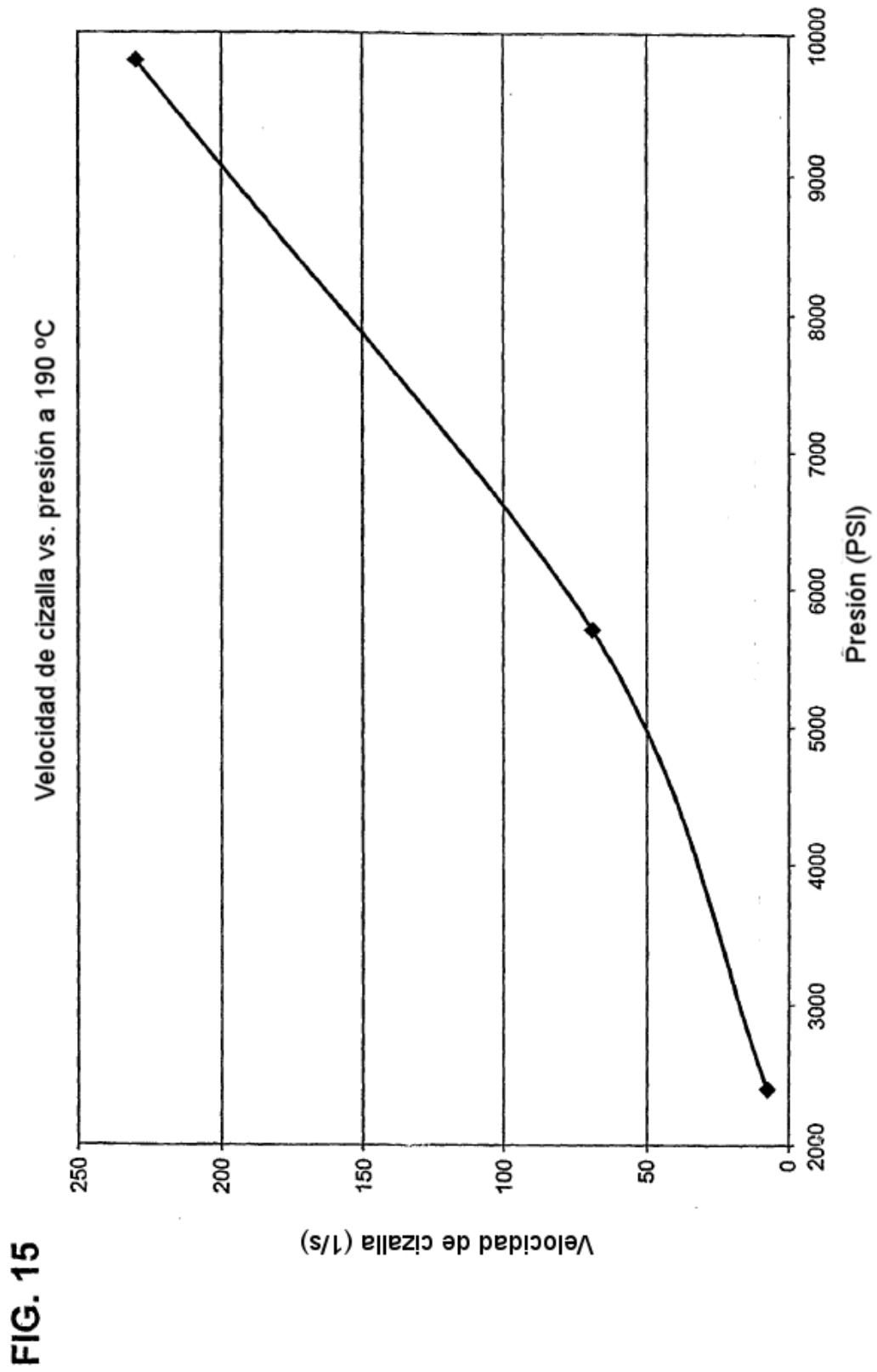


FIG. 16

Velocidad de cizalla vs. temp. de fusión a 9800 PSI

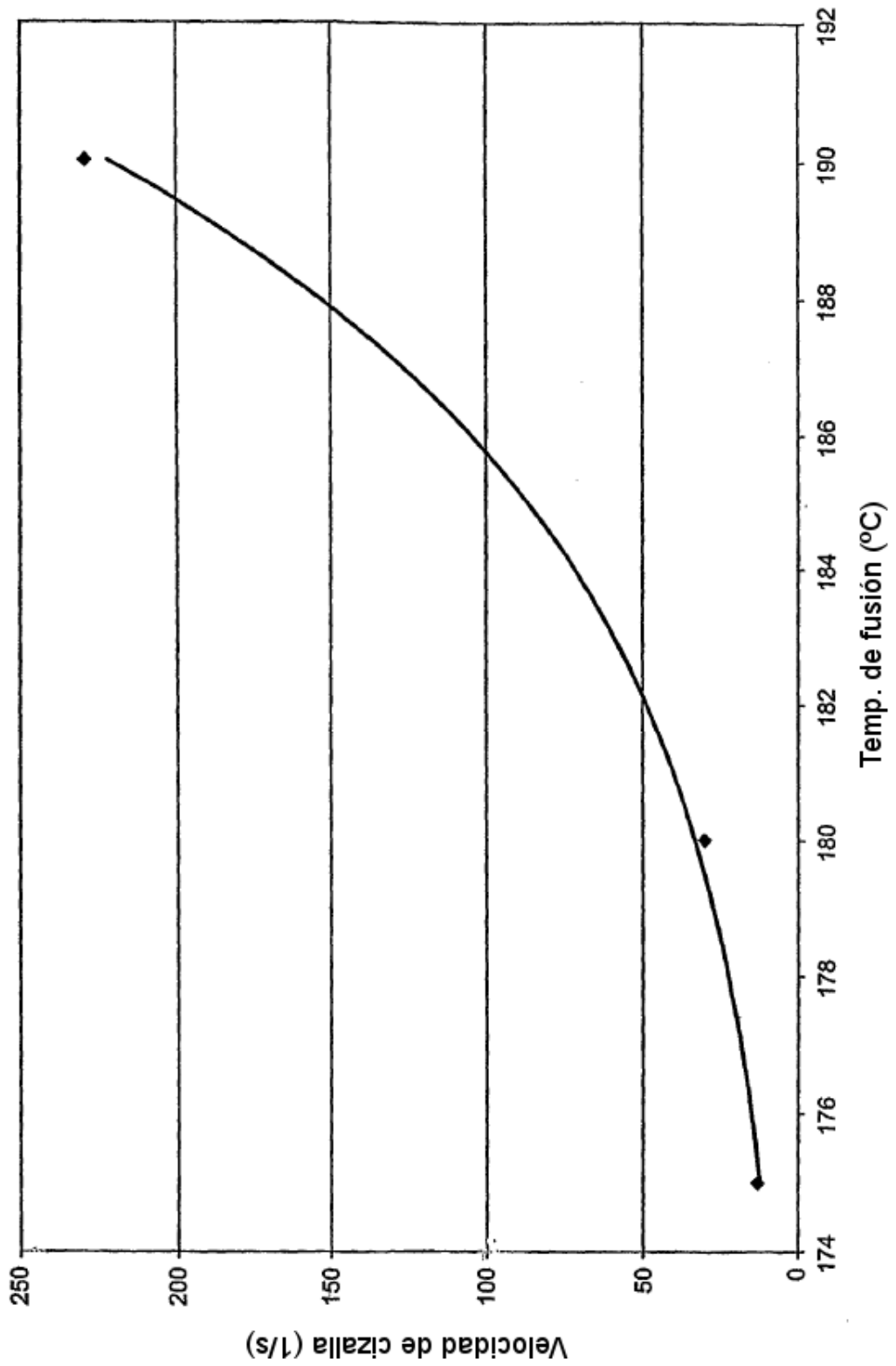


FIG. 17 Velocidad de cizalla vs. temp. de fusión a 5700 PSI

