(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 755 372**

(51) Int. Cl.:

H01B 1/22	(2006.01)
B29C 70/88	(2006.01)
B29C 41/04	(2006.01)
B29K 305/00	(2006.01)
B29C 41/00	(2006.01)
H05K 9/00	(2006.01)
B29K 101/12	(2006.01)
B29K 105/12	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2016** **PCT/EP2016/052117**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016** **WO16128246**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2016** **E 16706541 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 3257055**

(54) Título: **Producto plástico conductor**

(30) Prioridad:

12.02.2015 EP 15154831

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2020

(73) Titular/es:

NV BEKAERT SA (100.0%)
Bekaertstraat 2
8550 Zwevegem, BE

(72) Inventor/es:

LABRADO, RAFAEL;
VERSCHAEVE, FRANK y
DE BAERDEMAEKER, JÉRÉMIE

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 755 372 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

Producto plástico conductor

Campo técnico

La invención se refiere al campo de los productos plásticos que conducen la electricidad, a una mezcla para hacer tales productos; y a un procedimiento para hacer tales productos.

Técnica base

El documento US4664971A divulga un artículo plástico conductor de la electricidad, que contiene fibras conductoras de la electricidad. El artículo plástico tiene propiedades protectoras contra la interferencia electromagnética y contra la radiofrecuencia. Con objeto de obtener tal artículo, se usan como producto intermedio granos o gránulos compuestos con fibras conductoras de la electricidad. Estos granos compuestos son mezclados con una cantidad predeterminada de material plástico sustancialmente puro, y la mezcla es introducida en la tolva de un extrusor de una máquina de moldeo por inyección. El material es entonces calentado para ablandar el plástico y es trabajado para distribuir las fibras en el plástico, para obtener un artículo plástico con buenas propiedades protectoras. El documento WO 88/06342 A1 divulga un material conductor de la electricidad, para moldeo.

La tecnología de la extrusión, incluyendo el moldeo por inyección, no es una tecnología de fabricación apropiada para todos los artículos plásticos. El moldeo rotacional - como es descrito por ejemplo en el documento WO2008/133535A1 - es una técnica conocida para plásticos de moldeo. El documento EP 2 597 120 divulga una mezcla para uso en moldeo rotacional. Típicamente, un molde calentable de acero es llenado parcialmente con una cantidad apropiada de materiales plásticos en polvo, es cerrado y calentado mientras se somete a rotación y se vacía de extremo a extremo. El contacto del polvo con las paredes internas calientes del molde, lo derretirá y fundirá, pegándose a la pared, y la combinación de rotación y vaciado asegura que finalmente el polvo hace contacto y recubre toda superficie interna del molde, haciendo una pared plástica continua y completa. Entonces se enfría el molde y puede retirarse el producto plástico fuera del molde.

El moldeo rotacional tiene varios beneficios y por ello es favorecido para varias aplicaciones. Pueden hacerse partes grandes y las propiedades mecánicas de los productos plásticos son especiales y no pueden ser logradas mediante técnicas tales como moldeo por inyección. El moldeo rotacional es una técnica económica cuando se requiere un número relativamente pequeño de partes. El moldeo rotacional suministra productos plásticos específicos que se distinguen de otras tecnologías de fabricación y son reconocibles por las zonas de separación del molde en el producto y por la estructura del plástico. Especialmente el interior de la parte plástica, indicando el lado que no hizo contacto con el molde exterior durante la operación de moldeo rotacional, es específico en naturaleza y estructura.

Se conoce la adición de aditivos o materiales de relleno al material plástico en polvo usado en el moldeo rotacional. Por ejemplo, se conoce la adición de fibras de refuerzo, tales como fibra de vidrio o fibra natural, como se describe en el documento US2010/0129664A1. Tales fibras de aditivo tienen una longitud en el intervalo de décimas a milímetros.

Para un intervalo de aplicaciones, por ejemplo para protección contra descarga electrostática (ESD), se requiere conductividad eléctrica de productos plásticos. Hoy no están disponibles productos plásticos que conducen la electricidad adecuados, hechos por vía de moldeo rotacional.

Divulgación de la invención

El objetivo primario de la invención es suministrar un producto plástico que conduce la electricidad, hecho vía moldeo rotacional; y que puede ser hecho en una forma simple y confiable.

Un primer aspecto de la invención es un producto plástico que conduce la electricidad hecho vía moldeo rotacional. El producto comprende una matriz plástica; y una red de fibras conductoras de longitud discreta, incorporadas en la matriz plástica para suministrar conductividad al producto plástico. Las fibras conductoras son fibras metálicas. El promedio de longitud de las fibras conductoras es por lo menos 3 mm, preferiblemente por lo menos 5 mm, más preferiblemente por lo menos 8 mm, incluso más preferiblemente por lo menos 10 mm. En una realización preferida, la matriz plástica es una matriz termoplástica.

Un segundo aspecto de la invención es una mezcla para uso en moldeo rotacional de productos plásticos que conducen la electricidad. La mezcla comprende una dispersión sólida de fibras conductoras de longitud discreta en un polvo plástico (preferiblemente un polvo termoplástico). Preferiblemente, las partículas plásticas de polvo tienen

forma esférica. Las fibras conductoras son fibras metálicas. Se entiende por dispersión sólida, que las fibras conductoras y el polvo plástico están presentes en forma sólida; y las fibras conductoras pueden moverse individualmente respecto a todas las otras fibras conductoras en la mezcla, cuando la mezcla es agitada a una temperatura de 20°C, por ejemplo en un mezclador. Las fibras conductoras de longitud discreta tienen un promedio de longitud de por lo menos 3 mm, preferiblemente por lo menos 5 mm, más preferiblemente por lo menos 8 mm, incluso más preferiblemente por lo menos 10 mm. El polvo tiene un diámetro de entre 0.2 y 0.7 mm; por ejemplo entre 0.3 y 0.5 mm. La mezcla puede comprender otros aditivos, tales como agentes ignífugos, pigmentos, fibras de refuerzo y agentes de procesamiento. El porcentaje en peso de las fibras conductoras en la mezcla es preferiblemente entre 0.1 y 20 %, más preferiblemente entre 5 y 20 %, incluso más preferiblemente entre 5 y 15 %. En una realización preferida, el promedio de longitud de las fibras conductoras es menor a 25 mm, más preferiblemente menor a 20 mm e incluso más preferiblemente menor a 15 mm.

Un tercer aspecto de la invención es un procedimiento para la fabricación de un producto plástico que conduce la electricidad, como en el primer aspecto de la invención vía moldeo rotacional, que comprende los pasos de

- suministro de una mezcla como en cualquier realización del segundo aspecto de la invención;

- introducción de la mezcla en un molde;

- ejecución de una operación de moldeo rotacional con el molde para convertir la mezcla en un producto plástico que conduce la electricidad.

Preferiblemente la mezcla comprende la totalidad de la cantidad del polvo termoplástico que constituirá la matriz plástica del producto plástico conductor.

Es bien conocido cómo hacer objetos plásticos conductores de la electricidad, por medio de moldeo por inyección y mediante técnicas similares usando un extrusor; y en los cuales las fibras conductoras, por ejemplo fibras de acero inoxidable, son usadas como partículas conductoras. Dado que la conductividad requiere una distribución uniforme de las fibras conductoras en el plástico, se requiere la mezcla de las fibras conductoras con el polímero. Cuando se usa un extrusor, esto es ejecutado mediante pellas. Las pellas son partículas termoplásticas, que comprenden una cierta cantidad de fibras conductoras; las fibras conductoras están incorporadas en la pella. Las pellas que comprenden las fibras conductoras son hechas en un procedimiento que parte directa o indirectamente de una mecha de fibra continua y un procedimiento de pultrusión. Es un prerrequisito para este procedimiento que las fibras conductoras estén disponibles como una mecha de fibra continua. Sólo una cantidad limitada de las fibras metálicas puede ser suministrada como una mecha de fibra continua, más específicamente las fibras metálicas que pueden ser manufacturadas halando un haz. También sería posible halar extremos individuales - y a continuación hacer los haces), pero es demasiado costoso para los diámetros pequeños de fibra que son requeridos. Tales pellas son usadas como un concentrado que es alimentado dentro el extrusor, junto con pellas plásticas. En el(los) tornillo(s) del extrusor, el polímero es fundido y los materiales se mezclan. Una limitación es la ruptura de las fibras conductoras durante la extrusión y moldeo por inyección. El acortamiento de las fibras da como resultado una menor conductividad eléctrica.

No es posible usar las pellas que comprenden fibras metálicas conductoras, en moldeo rotacional. El moldeo rotacional requiere la presencia del plástico en forma de polvo. Se requiere una distribución intima de las fibras conductoras, antes del inicio del procedimiento de moldeo por rotación. La mezcla de fibras metálicas conductoras y polvo plástico tiene que fluir libremente, para permitir el procedimiento de moldeo por rotación. De manera sorprendente, la mezcla del segundo aspecto de la invención ha mostrado tener las propiedades de flujo libre que se requieren para uso en moldeo rotacional. El uso de esta mezcla ha hecho posible fabricar el producto plástico que conduce la electricidad del primer aspecto de la invención, por ejemplo vía el procedimiento descrito en el tercer aspecto de la invención.

De esta forma, la invención suministra productos plásticos que conducen la electricidad con propiedades hasta hoy no disponibles, superando las dificultades para fabricar tales productos.

Una persona experta puede distinguir sin ninguna duda si un producto plástico ha sido manufacturado vía moldeo rotacional, o no. Por ejemplo, la separación del molde y la estructura del plástico (especialmente en el interior de la parte plástica, significando el lado que no tuvo contacto con el molde durante la operación de moldeo rotacional) son específicas en naturaleza y estructura.

En un producto plástico conductor preferido, el promedio de longitud de las fibras metálicas es menor a 25 mm, más preferiblemente menor a 20 mm e incluso más preferiblemente menor a 15 mm. Aunque la persona experta seleccionaría fibras conductoras más largas, para mejores resultados en términos de conductividad del producto

plástico que conduce la electricidad, se obtienen los mejores resultados en moldeo rotacional de un producto plástico conductor, cuando las fibras metálicas en la mezcla tienen un promedio de longitud menor a 25 mm, más preferiblemente menor a 20 mm e incluso más preferiblemente menor a 15 mm.

Para uso en la invención se prefieren fibras conductoras que tienen longitud sustancialmente uniforme.

Para uso en la invención, se prefieren fibras conductoras que tienen una relación de longitud sobre diámetro equivalente menor a 300, preferiblemente menor a 200; y más preferiblemente menor a 100. Las fibras conductoras tienen una relación de longitud sobre diámetro equivalente de por lo menos 50. Se entiende por diámetro equivalente, al diámetro de una fibra con sección transversal circular que tiene la misma área de sección transversal de la fibra en cuestión.

En realizaciones preferidas del producto plástico que conduce la electricidad y/o de la mezcla, las fibras conductoras son fibras metálicas mecanizadas.

Las fibras metálicas preferidas para uso en la invención son fibras metálicas que tienen una sección transversal que tiene dos lados adyacentes en línea recta con un ángulo incluido menor a 90° y uno o más lados con lados curvos irregulares. Preferiblemente la desviación estándar entre fibras del diámetro equivalente de fibra de tales fibras metálicas es menor a 25% del diámetro equivalente de fibra. Tales fibras pueden ser hechas vía mecanización desde un lingote como se describe en el documento en WO2014/048738A1. La forma de sección transversal de las fibras es benéfica, en la medida que ayuda a crear la red de interconexión de fibras conductoras en el producto plástico. Preferiblemente, las fibras metálicas son cónicas a lo largo de su longitud.

Las fibras metálicas preferidas para uso en la invención son fibras metálicas de una aleación ferrosa, o fibras metálicas de un metal no ferroso o aleación no ferrosa. Ejemplos de metales ferrosos o aleaciones que pueden ser usadas para la invención son por ejemplo acero inoxidable (por ejemplo tipos AISI tales como 310L, 316L, 304, 430, series 300, series 400), aleaciones de Fe Cr Al (por ejemplo de acuerdo con DIN 1.4767); Fe_3Al; tipos de acero dúplex tales como 1.4432, 1.4162, 1.4364, o 1.4410 (de acuerdo con los estándares DIN), tipos de acero súper dúplex; Nicrofer, Inconel 601 e Inconel HR.

Ejemplos de metales no ferrosos y aleaciones no ferrosas que pueden ser usadas son titanio, níquel, platino, aluminio, cobre, cromo, ... y aleaciones que tienen una mayoría en porcentaje en peso de los metales listados. Un ejemplo de tal aleación es latón. El aluminio es una elección preferida dado que su conductividad del calor ha mostrado facilitar los procedimientos de fabricación por moldeo rotacional.

En realizaciones preferidas del producto plástico que conduce la electricidad y/o de la mezcla, las fibras conductoras tienen una sección transversal en forma riñón o de banano. Es un beneficio de esta realización que tal forma de la fibra facilita la formación de una red de interconexión de fibras conductoras en el producto plástico, contribuyendo a la conductividad eléctrica del producto. La forma de la sección transversal facilita además el procesamiento en moldeo rotacional, presumiblemente facilitando la conducción del calor en el material durante el proceso de fabricación. Son ejemplos de fibras conductoras que tienen una sección transversal en forma de riñón o de banano, las fibras metálicas que han sido extraídas del producto fundido.

En un producto plástico preferido que conduce la electricidad y/o en una mezcla preferida, las fibras conductoras tienen un diámetro equivalente menor a 100 µm, preferiblemente menor a 80 µm, más preferiblemente menor a 75 µm, más preferiblemente menor a 70 µm, incluso más preferiblemente menor a 50 µm. Preferiblemente las fibras conductoras tienen un diámetro equivalente de más de 5 µm, más preferiblemente de más de 10 µm.

En un producto plástico preferido que conduce la electricidad, el porcentaje en peso de las fibras conductoras está entre 0.1 y 20 %, preferiblemente entre 5 y 20 %, más preferiblemente entre 5 y 15 %.

Preferiblemente el producto plástico que conduce la electricidad de acuerdo con el primer aspecto de la invención es una caja con doble curva o es una concha. Preferiblemente, el espesor de la pared del producto plástico está entre 2 y 10 mm, por ejemplo entre 3 y 8 mm.

Preferiblemente en el producto plástico que conduce la electricidad, las fibras conductoras están presentes sobre la totalidad del espesor de la pared del producto plástico. En una realización más preferida, las fibras conductoras están presentes sobre la totalidad de espesor de pared del producto plástico, con una concentración de fibras conductoras que es mayor en el interior del producto plástico que conduce la electricidad, que en su exterior.

Preferiblemente, la cantidad de fibras conductoras por unidad de área superficial del producto plástico es sustancialmente constante sobre la totalidad del área superficial del producto plástico.

Como polvo plástico en la mezcla (y como matriz plástica en el material plástico conductor de la electricidad), puede usarse un intervalo completo de plásticos, por ejemplo de la familia del polietileno: polietileno entrecruzado (PEX), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE). Otros plásticos posibles son plastisoles de PVC, polamidas, y polipropileno. Todavía otros plásticos que pueden ser usados son: cloruro de polivinilo, estireno acrilonitrilo butadieno (ABS), acetal, acrílico, poliéster, polibutileno, poliuretano y siliconas. El polvo de plástico preferido tiene un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 0.1 a 1 mm, preferiblemente en el intervalo de 0.2 a 0.6 mm.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la sección transversal de una fibra de metal que puede ser usada en la invención.

La figura 2 muestra la sección transversal de una fibra alternativa de metal que puede ser usada en la invención.

La figura 3 muestra la sección transversal de un producto plástico que conduce la electricidad, de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

Con objeto de hacer muestras, se han hecho fibras mecanizadas de aluminio de 65 µm de diámetro equivalente y 5.5 mm de longitud. Se han hecho fibras alternativas mecanizadas de aluminio de 35 µm de diámetro equivalente y 3 mm de longitud. Tales fibras tienen una sección transversal como se muestra en la figura 1. La sección 100 transversal tiene dos lados 110, 120 adyacentes en línea recta con un ángulo incluido menor a 90° y uno o más lados 130 curvos con forma irregular. Las fibras han sido hechas de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO2014/048738A1.

Una clase alternativa de fibras metálicas que puede ser usada son fibras metálicas extraídas del producto fundido, que tienen una forma 200 de sección transversal de riñón o banano, como se muestra en la figura 2.

Las fibras mecanizadas de aluminio han sido mezcladas con polietileno en polvo, en las relaciones de peso de 5 %, 10% y 17 % de fibras a la totalidad de peso de la mezcla de plástico en polvo y fibras. De este modo se ha obtenido una dispersión sólida de las fibras de aluminio en el polietileno en polvo. La mezcla ha sido hecha con equipo estándar de mezcla usado en la industria del rotomoldeo, para mezclar aditivos en polvo en el polvo termoplástico.

Se han hecho productos plásticos por medio de moldeo rotacional, usando estas mezclas. La figura 3 muestra la sección 300 transversal de cajas que han sido hechas usando moldeo rotacional. Los productos hechos tenían un espesor T de pared de 4 mm. En las paredes 340 de la caja, una red de fibras conductoras 350 de longitud discreta está incorporada en la matriz plástica. La red de fibras conductoras es creada, por un lado, gracias a la dispersión sólida de fibras conductoras y polvo en la mezcla y, por otro lado, gracias al proceso de moldeo rotacional. Se ha medido la conductividad eléctrica sobre la superficie exterior del producto plástico. Con este fin se usaron dos muestras circulares con diámetro de 5 mm. Como referencia se usó un punto sobre el producto plástico, y se midió la resistencia eléctrica en varios puntos sobre la superficie exterior del producto plástico, respecto al punto de referencia. Los resultados de prueba mostraron que los productos plásticos rotomoldeados hechos tuvieron buenos niveles de conductividad (orden de magnitud de 10^7 Ohm para la muestra de relación de peso de fibra de 5 %; orden de magnitud de 10^3 - 10^4 Ohm para la muestra de relación de peso de fibra de 10 %; orden de magnitud de 10^3 Ohm para la muestra de relación de peso de fibra de 17 %), tal que para todas las muestras se obtiene excelente protección contra la descarga eléctrica (ESD).

REIVINDICACIONES

1. Producto plástico que conduce la electricidad, hecho vía moldeo rotacional, que comprende

- una matriz plástica; y
- una red de fibras conductoras de longitud discreta incorporada en la matriz plástica, para suministrar conductividad eléctrica al producto plástico,
en el que las fibras conductoras son fibras metálicas; y
en el que el promedio de longitud de las fibras conductoras es por lo menos 3 mm.

2. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el promedio de longitud de las fibras conductoras es menor a 25 mm.

3. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz plástica es una matriz termoplástica.

4. Producto plástico conductor de la electricidad, como cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fibras metálicas son fibras metálicas de una aleación ferrosa, o son fibras metálicas de un metal o aleación no ferrosos.

5. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que las fibras metálicas tienen una sección transversal, en la que la sección transversal tiene dos lados adyacentes en línea recta con un ángulo incluido menor a 90° y uno o más lados curvos con forma irregular.

6. Producto plástico que conduce la electricidad como en las reivindicaciones 1 - 4, en el que las fibras metálicas tienen una sección transversal en forma de riñón o de banano.

7. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fibras metálicas tienen un diámetro equivalente menor a 100 µm.

8. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fibras metálicas tienen una relación de longitud sobre diámetro equivalente menor a 300.

9. Producto plástico que conduce la electricidad como en cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

en el que el porcentaje de las fibras conductoras en el producto plástico está entre 0.1 y 20 %.

10. Mezcla para uso en moldeo rotacional de productos plásticos que conducen la electricidad, en la que la mezcla comprende una dispersión sólida de fibras conductoras de longitud discreta en un plástico en polvo;
en la que el plástico en polvo tiene un diámetro entre 0.2 y 0.7 mm;
en la que las fibras conductoras son fibras metálicas y
en la que las fibras conductoras tienen un promedio de longitud de por lo menos 3 mm.

11. Mezcla como en la reivindicación 10, en la que el porcentaje en peso de las fibras conductoras en la mezcla está entre 0.1 y 20 %.

12. Procedimiento para fabricar un producto plástico que conduce la electricidad, hecho vía moldeo rotacional como en la reivindicación 1,
que comprende los pasos de

- suministro de una mezcla como en cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11;
- introducción de la mezcla en un molde;
- ejecución de una operación de moldeo rotacional con el molde, para convertir la mezcla en un producto plástico que conduce la electricidad.

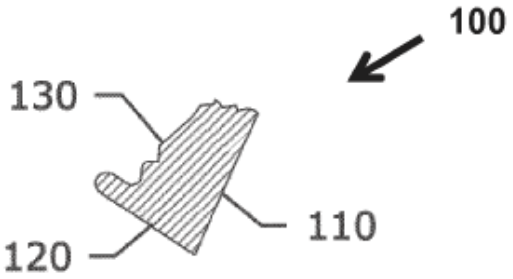

Fig. 1

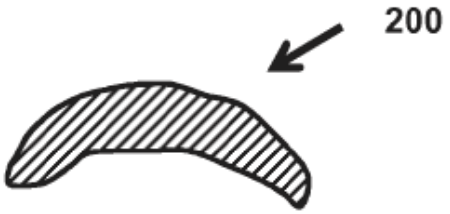

Fig. 2

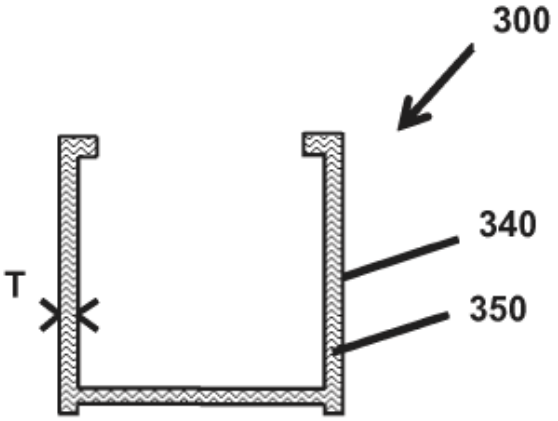

Fig. 3