



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 009**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02776781 .3**

86 Fecha de presentación : **04.10.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1434814**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54

Título: **Procedimiento para producir compuestos poliméricos electroconductores con una función de protección electromagnética.**

30

Prioridad: **09.10.2001 DE 101 49 645**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73

Titular/es: **THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR
TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG e.V.
Breitscheidstrasse 97
07407 Rudolstadt, DE**

72

Inventor/es: **Pflug, Günther y
Reinemann, Stefan**

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 297 009 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

Procedimiento para producir compuestos poliméricos electroconductores con una función de protección electro-magnética.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir compuestos poliméricos electroconductores para una protección efectiva de ondas y campos electromagnéticos en el caso de que se incorporen fibras acrílicas recubiertas con materiales metálicos con una tenacidad y resistencia elevadas como estructuras textiles en matrices plásticas para la formación de una red conductora continua y/o capas conductoras.

La estructura textil de fibras acrílicas dúctiles, altamente resistentes y recubiertas de materiales metálicos se incorpora, aunque conserva en gran medida las propiedades mecánicas y eléctricas, como elemento electroconductor en matrices poliméricas termoplásticas o termoestables de tal modo que el compuesto plástico obtenido de este modo se puede utilizar con resistencias de $< 0,025 \Omega \text{ cm}$ y una conductividad específica de por lo menos 40 Scm^{-1} para la protección contra efectos electromagnéticos y se caracteriza por un nivel superior de resistencia y tenacidad.

Estado de la técnica

Se conoce a partir de las investigaciones realizadas por Mobius, publicadas en *Kunststoffe* 78 (1988), 4, páginas 3 345 - 350 "Elektromagnetische Abschirmung mit elektrisch leitfähigen Kunststoffen" que un efecto protector apreciable contra las interferencias electromagnéticas (EMI) se pone de manifiesto en materiales plásticos únicamente con unas resistencias específicas de $< 1 \Omega \text{ cm}$ y/o unas conductividades específicas de $> 1 \text{ Scm}^{-1}$.

Las elevadas conductividades específicas de los plásticos necesarias tal como se describen en el estudio de Leute "Kunststoffe und EMV - Elektromagnetische Verträglichkeit mit leitfähigen Kunststoffen", capítulo 4, páginas 112 - 124, Carl Hanser Verlag 1997, se ha alcanzado hasta el momento únicamente incorporando fibras largas de acero inoxidable, fibras de carbono, particularmente mediante fibras metalizadas de grafito y, en algunos casos, mediante lentejuelas metálicas. Con esta intención, se produce una red continua de rutas conductoras de corriente en la matriz plástica implicada; sin embargo, ello requiere una concentración mínima de sustancia de relleno electroconductor en el polímero. Al utilizar aditivos electroconductores con una configuración geométrica fibrosa de la partícula de relleno, por ejemplo, con una relación elevada longitud/anchura, la concentración crítica para la formación de una red electroconductor en una matriz se puede reducir drásticamente en comparación con un aditivo conductor con partículas esféricas. Según los detalles de Leute presentados en el 8º Simposio "Elektrisch leitende Kunststoffe" en Ostfildern el año 1999 durante la conferencia "Prinzipien der elektromagnetischen Abschirmung mit leitfähigen Kunststoffen", un material plástico debe comprender por lo menos un 10% en masa (Ma%) de fibras largas de acero inoxidable (aproximadamente el 1,4 por ciento en volumen) para una protección efectiva de las ondas y los campos electromagnéticos. Los polímeros rellenos con fibras de acero en el estudio de Borgsmans y Eltink en *Kunststoffe* 87 (1997) 4, páginas 494 - 496 alcanzan de 40 a 55 decibelios (dB) a una frecuencia de 1000 MHz para unos espesores de la capa de material de 3 mm con una proporción de fibras del 6 Ma% (=1% en vol.) y de 50 a 65 dB para el 10 Ma% (=1, 5% en vol.).

Con un contenido en fibras de acero comprendido entre 6 y 10 Ma%, la conductividad específica se encuentra comprendida aproximadamente entre 2 y 30 S/cm. Al utilizar las fibras de acero en la matriz polimérica, las propiedades mecánicas del plástico electroconductor, tales como la resistencia y la rigidez así como la tenacidad del material han de permanecer invariables, tanto como resulte posible, con respecto al material inicial. El inconveniente de dichos plásticos electroconductores reside en el hecho de que los materiales, por consiguiente, se pueden utilizar únicamente en aplicaciones que implican unos esfuerzos mecánicos relativamente bajos.

En la producción de compuestos protectores poliméricos de fibra C, únicamente resultan aptas las fibras de carbono metalizadas (por ejemplo recubiertas de níquel) debido a que las electroconductividades elevadas necesarias no se pueden alcanzar con las fibras de carbono comunes.

En los resultados de Jones en la "Guide to Short Fibre Reinforced Plastics", página 64 y la tabla 4.4, Carl Hanser Verlag 1998, se pone de manifiesto que, en los compuestos electroconductores de plástico con fibras de grafito metalizadas, se puede alcanzar el efecto de protección correspondiente de un plástico con fibras de acero con un 10 Ma% únicamente con un contenido en fibra C de por lo menos el 15% Ma.

Cuando se incorporan fibras de carbono metalizadas, la resistencia y la rigidez del compuesto electroconductor aumenta asimismo sustancialmente con respecto al material plástico no conductor sin reforzar. Sin embargo, la mayor fragilidad de dichos compuestos plásticos constituye una desventaja.

Las lentejuelas metálicas, particularmente de aluminio, son, básicamente, aptas para utilizar como aditivos electroconductores para plásticos pero no presentan unas partículas con una configuración geométrica alargada. En la producción de plásticos protectores, se necesita introducir en las matrices un contenido de por lo menos el 40 por ciento en masa de lentejuelas metálicas. Una comparación de los compuestos que comprenden lentejuelas metálicas con compuestos de fibra de acero realizada por Schaumburg en "Polymere Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik" página 480, Teubner Stuttgart, 1997, permite llegar a la conclusión de que se produce un descenso en la tenacidad del material. Se ha demostrado que el aumento de la fragilidad y asimismo el descenso de la resistencia esperables y el aumento del peso específico constituyen una desventaja cuando se utiliza dicho material plástico conductor.

Los plásticos rellenos con negro de carbón resultan particularmente apropiados como protección ante descargas electrostáticas. La resistencia necesaria de $< 1 \Omega \text{ cm}$ y/o la electroconductividad necesaria de $> 1 \text{ S/cm}$ para las aplicaciones EMC no se puede alcanzar del todo o únicamente con tipos específicos de grafito, por ejemplo del tipo Printext; sin embargo, esto requiere unos niveles de relleno superiores al 20%. De un modo similar a la utilización de fibras de carbono no metalizadas en plásticos, dicho inconveniente se puede atribuir al contacto insatisfactorio entre las partículas de negro de carbón en las matrices como resultada de la presencia de grupos funcionales que comprenden oxígeno en las superficies de grafito. Se puede encontrar una descripción detallada relacionada con los plásticos rellenos con negro de carbón en Mair/Roth en "Elektrisch leitende Kunststoffe", en la aportación de Gilg "Ruß für leitfähige Kunststoffe", Carl Hanser Verlag, 1989 y en la conferencia de Gilg en el 8º simposio "Elektrisch leitende Kunststoffe" en Ostfildern el año 1999, "Ruß und andere Pigmente für leitfähige Kunststoffe".

La incorporación de fibras de vidrio metalizadas representa una posibilidad adicional en la producción de plásticos electroconductores.

A pesar de que se reivindican procedimientos especiales en la producción de fibras de vidrio recubiertas de materiales metálicos, por ejemplo en las patentes a nombre de Asahi Glass Co., Ltd, JP 60077151 AA y de Mitsubishi Electric Corp. Japón, JP 58167454 AA para la utilización de polímeros con función protectora, se obtiene una efectividad EMC simplemente insuficiente en el caso de la incorporación en un compuesto plástico. Ello se encuentra explicado por Leute en "Kunststoffe und EMV - Elektromagnetische Verträglichkeit mit leitfähigen Kunststoffen", capítulo 4, páginas 112 - 124, Carl Hanser Verlag 1997, particularmente por la conductividad eléctrica insuficiente de dichas fibras más rígidas en las matrices poliméricas.

Aparentemente, tal como en el caso de los plásticos que comprenden fibra C, las elevadas resistencia de contacto entre las fibras individuales de la matriz son responsables de ello, no pudiendo el material sustrato (vidrio) de dichas fibras metalizadas contribuir por sí mismo a la conductividad.

La protección contra las EMI mediante fibras sintéticas electroconductoras en forma de una estructura textil en el intervalo de resistencias de 10^{-2} a $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ se ha descrito en numerosos estudios y patentes. Únicamente una proporción relativamente pequeña de dicho trabajo, sin embargo, trata de fibras acrílicas metalizadas. En este sentido, se conocen las indicaciones de L. D. Temmerman en Chemiefasern/Textilindustrie 41/93, parte 120 de 1991 con el título "Neue metallisierende Materialien für die EMI/RFI Abschirmung" y de Daiwabo Co Ltd en "High Performance Textiles" de 1998, octubre, página 4 "Fibre to absorb electromagnetic radiation from electronic devices". Cabe mencionar el desarrollo de la fibra acrílica Nitril-Static® modificada conductivamente con sulfuro de cobre para el sector de las telas no tejidas en el Faserinstitut Lodz, presentada en 1998 en la 4ª Conferencia Textil de Dresden por J. Koprowska y C. Vogel bajo el título "Neue leitfähige Fasern für Kleidung zum Schutz gegen elektrostatische und elektromagnetische Gefahren".

Como resultado del elevado número de grupos nitrilo reactivos, los recubrimientos de una amplia variedad de metales distintos se puede aplicar asimismo físicamente así como químicamente por ejemplo en la superficie de fibras acrílicas.

Cabe mencionar el Offenlegungsschrift (solicitud de patente abierta al público) de Bayer AG, DE 2847485A1, que reivindica el recubrimiento químico por vía húmeda de polímeros sintéticos, comprendiendo las fibras acrílicas, entre otras, en una estructura textil, mediante níquel, cobalto, cobre, plata y oro en diversas capas o aleaciones de dichos metales a fin de proporcionar protección, como material reflectante, contra las microondas y las radiaciones de alta frecuencia y/o a fin de ser utilizadas como reflectantes de ondas de radar en vehículos o equipos marinos de aerotransporte. A pesar de que la utilización de fibras sintéticas de materiales metalizados como estructura textil permite la detección con radar, no proporciona necesariamente una protección efectiva ante las ondas y los campos electromagnéticos. Los valores de atenuación determinados en el intervalo de alta frecuencia de 1,7 a 24,5 GHz particularmente en la utilización de fibras acrílicas recubiertas con Ni en telas tricotadas alcanza un máximo de 6 ó 3 dB (ejemplo 5) bajo esfuerzos mecánicos de tensión y sin tensión como resultado de pérdidas de reflexión. Sin embargo, no se describe ningún efecto posible y apropiado del compuesto polimérico.

En el estudio de Marchini en Chemiefasern/Textilindustrie 40/92, diciembre de 1990, "Metallisierte Fasern zum Schutz gegen Elektrostatik und Strahlung" en "High Performance Textiles", páginas 2 - 5, abril de 1992 "Metal-coated fibres", se describe la utilización de telas tejidas conductoras y telas no tejidas de fibras acrílicas metalizadas del tipo Texmet en las capas superficiales de compuestos destinados a la protección contra destellos de descargas eléctricas y como material conductor recubierto de goma para radares de alta reflexión.

A pesar de que el autor mencionado anteriormente describe las posibles aplicaciones de fibras acrílicas metalizadas para protección contra las EMI en el sector textil de las ropas protectoras, las cubrejuntas conductoras o para salas de hospital con revestimiento interior y asimismo en compuestos, la incorporación de fibras sintéticas conductoras en las matrices plásticas y en la construcción de compuestos plásticos electroconductores con una función protectora ha permanecido sin resolver con respecto a la tecnología de procedimientos.

ES 2 297 009 T3

La patente DE19617352 C1 a nombre de FhG Forschung reivindica un material polimérico que se sometió a por lo menos un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 3000°C y que puede comprender, por ejemplo, poliacrilonitrilo o copolímeros de poliacrilonitrilo, por lo menos una capa metálica o compuestos ionógenos conductores o sales metálicas que se aplican al material para proporcionar protección contra las radiaciones electro-
5 magnéticas. Sin embargo, hasta el momento no se ha alcanzado un procedimiento para la incorporación no agresiva particularmente de fibras metalizadas y/o estructuras textiles de poliacrilonitrilo o copolímeros de poliacrilonitrilo a fin de alcanzar, a parte de un efecto de apantallamiento satisfactorio, asimismo un determinado nivel de resistencia y tenacidad de los compuestos con respecto al procedimiento implicado.

10 En las publicaciones de Artemenko *et al.* "Elektrisch leitfähige Polymercomposites" en *Plast. Massy* 3 (1990), páginas 71 - 72 y "Metallisierte Acrylfasern als Verstärkungsfüllstoff für elektrisch leitfähige Polymercomposites" en *Khim. Volokna* 4 (1992) páginas 39 - 41, fibras acrílicas acabadas de un modo conductor con sales de níquel o metalizadas con níquel se incorporan a resinas epoxi.

15 Un inconveniente es el descenso sustancial de la resistencia a la tracción y a la flexión de los compuestos en la incorporación de las fibras acrílicas metalizadas en comparación con una resina epoxi con fibras de PAN (poliacrilonitrilo), que se ha demostrado con respecto a distintos contenidos de níquel de las fibras metalizadas.

20 A pesar de un cierto incremento en la resistencia al desgarramiento relacionada con la finura de las fibras acrílicas metalizadas con una proporción creciente de hasta aproximadamente un 5% Ma, disminuyó la resistencia del material de compuestos de resina con fibra de PAN/epoxi.

25 Al utilizar telas metalizadas tejidas o no tejidas que comprenden fibras de PAN relativamente largas y/o sin fin, una superficie de las fibras sustancialmente superior, sin embargo, y por lo tanto más puntos de fijación, particularmente grupos funcionales, se encuentran disponibles por fibra para fijarse a la matriz polimérica de tal modo que, en este caso, se puede alcanzar por lo menos la fuerza de unión de una resina epoxi con respecto una fibra acrílica sin tratar.

30 Sin embargo, debería resultar posible asimismo eliminar la disminución de la resistencia observada en el caso de los compuestos cuando se utilizan fibras de PAN metalizadas al incorporar simultáneamente telas metalizadas no tejidas o tejidas y se utiliza un agente de adherencia en la matriz polimérica. El hecho de que, en el trabajo mencionado, el aumento de la resistencia de los compuestos de resina con fibra de PAN/epoxi mediante un agente de adherencia no se haya investigado, constituye una desventaja.

35 Se conoce a partir del documento EP 25927 A2 a nombre de Bayer AG, un procedimiento para la producción de redes, hebras y fibras metalizadas sobredoradas en el que se deposita oro en la capa existente sobre la superficie de la fibra que comprende cobre o níquel/cobre mediante un procedimiento no electrolítico por vía húmeda, para obtener un material con características textiles y simultáneamente una elevada capacidad reflectante y absorbente con respecto a las radiaciones electromagnéticas. Se ha de considerar como una desventaja que la aplicación de una capa metálica
40 doble, siendo la capa exterior de oro, requiere una etapa adicional en el procedimiento lo que implica un incremento en los costes.

Objetivo de la invención

45 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un compuesto polimérico electroconductor con una función de protección electromagnética a fin de obtener, para la protección ante las EMI, un material de compuestos electroconductores con una baja resistencia eléctrica y un efecto protector suficiente con respecto a las ondas y campos electromagnéticos y, además, una tenacidad y una resistencia del material superiores.

50 Dicho objetivo se alcanza mediante la introducción de fibras acrílicas química o físicamente metalizadas en la matriz polimérica en forma de estructura textil mediante una incorporación no agresiva para conservar la estructura de la fibra que proporciona las propiedades eléctricas y mecánicas, mediante el moldeo por compresión o por inyección en una matriz plástica termoplástica o por laminación o mediante un procedimiento de bobinado en un material polimérico termoestable. Las telas tejidas o no tejidas de fibras acrílicas recubiertas con Al, Ni, Co, Cu o Ag o con una aleación
55 de los metales mencionados debe, según la presente invención, en este sentido, presentar ya una resistencia de $< 1 \Omega \text{ cm}$ y una conductividad eléctrica de $> 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Debido al procedimiento de fabricación, cabe esperar una cierta disminución en las propiedades mecánicas de resistencia y alargamiento de las fibras acrílicas metalizadas en comparación con las fibras de un sustrato sin tratar, siendo necesario, sin embargo, mantener los siguientes valores de tolerancia cuando se utiliza el material de fibras metalizadas en una estructura polimérica compuesta. Los filamentos o fibras procesados en estructuras textiles han de presentar resistencias al desgarramiento comprendidas entre 500 y 1100 MPa y unos valores de alargamiento en la rotura del 5 al 25% con una finura de fibra comprendida entre 1 y 3,2 decitex (dtex) [g/10.000 m] sin y con metalizado.

65 El peso por unidad de superficie de la estructura textil se encuentra comprendido preferentemente entre 50 y 500 g/m², pudiéndose atribuir del 5 al 20% del peso por unidad de superficie al recubrimiento metálico. En el caso de un depósito metálico en la estructura textil de un 20%, se obtienen unos espesores de capa medios en las fibras aproximadamente de 0,1 a 0,2 μm para los metales pesados Ni, Co, Cu o Ag y/o aleaciones de dichos metales en el

ES 2 297 009 T3

caso de valores cuantitativos individuales de las fibras acrílicas de sustratos sin tratar de 1 a 3 dtex [g/10.000 m] y aproximadamente entre 0,8 y 0,5 μm para el Al metálico ligero o una aleación con un contenido elevado en dicho metal.

5 La incorporación, según la presente invención, de telas tejidas o no tejidas metalizadas se realiza a unas temperaturas comprendidas entre 150 y 220°C en matrices termoplásticas tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), acrilonitrilo estireno (SAN), éster acrílico de acrilonitrilo estireno (ASA), estireno butadieno acrilonitrilo (ABS) y asimismo en poliamidas, por ejemplo la poliamida 11 (PA11) y poliamida 12 (PA12) así como en polímeros mixtos con un punto de fusión bajo de poliamida 6 (PA6) y poliamida 6.6 (PA6.6) a temperaturas comprendidas entre 180 y 220°C mediante retropulverización o pulverización envolvente y prensado en caliente de las estructura textiles y las películas matriciales y de telas no tejidas híbridas de fibras acrílicas metalizadas y fibras matriciales o mediante procedimientos de laminación y bobinado con matrices termoestables tales como resinas epoxi, poliésteres y poliuretanos insaturados a unas temperaturas de procedimiento comprendidas entre 20°C y un máximo de 150°C. A fin de mantener la proporción de fibras acrílicas metalizadas en las matrices plásticas tan efectivamente bajas como resulte posible, las estructuras textiles metalizadas y las no conductoras se incorporaron en distintas disposiciones según la presente invención en forma de capas en las estructuras compuestas.

20 Debido a que las fibras acrílicas de las telas tejidas y no tejidas se incorporan o se orientan en determinadas direcciones preferentes como resultado de su regeneración, las propiedades mecánicas y asimismo las eléctricas del material de las estructuras textiles presentan generalmente un carácter anisótropo. A fin de alcanzar, en los compuestos electroconductores, una dependencia direccional mínima de las propiedades en el plano X - Y de la estructura compuesta, las capas tejidas y/o no tejidas conductoras se cortaron en la secuencia de capas de la matriz plástica tanto alternando entre cadena y trama como alternando en un giro de 0 y 90° con respecto a la dirección de procesamiento. Mediante la disposición descrita anteriormente de las capas tejidas o no tejidas electroconductoras en las estructuras compuestas se obtiene una protección superior sorprendentemente suficiente ante el efecto de los campos y ondas electromagnéticas.

30 Los compuestos matriciales poliméricos reivindicados con capas metalizadas de fibras acrílicas se ilustran en la figura 1. Dichas estructuras compuestas comprenden un total de 16 capas textiles, 16 en el caso del tipo 0, 8 en el caso del tipo 1 y 4 capas tanto en el caso del tipo 2 como del tipo 3 recubiertas de materiales metálicos. En vez de un compuesto plástico con 16 estructuras textiles utilizadas, sin embargo, puede resultar necesario un número inferior o superior de capas para utilizaciones concretas del material polimérico con una función protectora, metalizándose todas o únicamente una parte de las capas según la presente invención.

35 En la incorporación de estructuras textiles metalizadas o no metalizadas en las matrices poliméricas, se realiza tanto una estructura compuesta con una disposición alterna de capas conductoras y aislantes como en los compuestos tipo 1 y 2 como un área central conductora, tal como en el caso del compuesto tipo 3.

40 En las estructuras compuestas de tipo 1 y 2, la conductividad en la dirección de las estructura textiles metalizadas se alcanza en cada caso en un plano bidimensional X - Y. En el caso del compuesto tipo 3, las capas adyacentes de telas metalizadas no tejidas y tejidas se ponen en contacto entre sí de tal modo que el área central conductora se extiende en la dirección X - Y y asimismo parcialmente en la dirección Z.

45 En una estructura compuesta del tipo 1 a 3, pueden incorporarse asimismo unas capas intermedias aislantes y/o sin recubrir de material de refuerzo tal como fibras de vidrio, fibras de aramida y fibras de carbono en vez de capa superficiales textiles no metalizadas de fibras acrílicas.

50 En el caso del tipo 0, el compuesto comprende únicamente capas textiles conductoras mientras que el tipo 4 presentado para comparación comprende capas tejidas o no tejidas. Por consiguiente, el tipo 0 es totalmente conductor y el tipo 4 es un aislante puro. Las electroconductividades específicas de las capas textiles metalizadas incorporadas a las estructuras compuestas presentan unos valores, en el caso de la utilización de fibras acrílicas recubiertas con Cu, de por lo menos 40 S/cm y de por lo menos 70 S/cm en el caso de la aplicación de fibras acrílicas recubiertas con Ag.

55 Al incorporar fibras acrílicas recubiertas con Cu se alcanzan unos valores de conductividad comprendidos entre 30 y 40 S/cm comunes cuando se utilizan fibras de acero 10% Ma en un área central conductora de plásticos reforzados con fibra de acero y se superan en el caso de materiales de fibras recubiertas con Ag.

60 Para determinar la protección en una célula de medición TEM (modo electromagnético transversal) de un dispositivo de ensayo Hilo en condiciones aisladas, se prepararon en cada caso unos discos de muestra especiales con un diámetro exterior de 100 mm y un diámetro interior de 30 mm y un espesor de disco de 3,1 mm. Antes de realizar la determinación, los bordes interior y exterior de los discos de muestra en contacto con la célula de medición TEM se pusieron en contacto con plata conductora. La estructura compuesta de tipo 2 sorprendentemente presenta un efecto protector superior que el tipo 3 con el mismo contenido de fibras metalizadas.

65 Incluso con un contenido de fibras acrílicas metalizadas en las matrices poliméricas del 8 al 9%, los compuestos del tipo 2 y 3 presentaron el efecto protector de un compuesto que comprende fibras de acero con una carga del 10%

ES 2 297 009 T3

Ma. Unos valores de atenuación de la protección comparables de polímeros cargados con fibras de acero se encuentran entre 40 y 55 dB con una frecuencia de 1000 MHz con un espesor de la capa de material de 3 mm y una proporción de fibras del 6% Ma (= 1% en vol.) y entre 50 y 65 dB en el caso de un 10% Ma (= 1,5% en vol.).

5 Al incorporar capas tejidas o no tejidas de fibras acrílicas en las matrices plásticas, resulta posible mejorar, a parte de la función electroconductor y protectora de las estructuras textiles del compuesto, asimismo el nivel de las propiedades mecánicas de las estructuras reforzadas con fibras. En comparación con el material polimérico no reforzado, ello resulta evidente gracias a los valores de resistencia y rigidez claramente superiores, habiéndose de mencionar asimismo la mayor ductilidad de dichos materiales como ventaja adicional debido a que la tenacidad ante la entalladura por choque aumenta asimismo sustancialmente en comparación con el polímero inicial no reforzado. Cuando se utilizó fibras acrílicas, resultó posible demostrar incluso en el caso de un tipo con ASA modificado para resistir choques, un incremento en la tenacidad ante las entalladuras. El incremento esperado en las propiedades de resistencia y de rigidez con una sustitución superior de fibras acrílicas sin tratar y no conductoras por estructuras textiles metalizadas en las estructuras compuestas no resulta sorprendentemente observable ni en el caso del polipropileno con un agente de adherencia basado en el anhídrido maleico ni en el caso de la matriz de ASA sin acoplamiento especial. En el caso de matrices de polipropileno que comprenden anhídrido maleico, se pone de manifiesto una clara tendencia a aumentar la resistencia y la rigidez con una proporción superior de fibras acrílicas metalizadas y/o una disminución del contenido de fibras acrílicas sin recubrir en las estructuras compuestas.

20 El incremento observado en la resistencia del material de los compuestos no tejidos acrílicos de polipropileno, particularmente en la sustitución de telas no tejidas con fibras acrílicas sin tratar por estructuras textiles metalizadas se puede atribuir obviamente a un enlace más fuerte entre la superficie de las fibras acrílicas metalizadas y la matriz de PP funcionalizada.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

30 Se procesaron fibras acrílicas con una finura de 2,2 dtex [g/10.000 m] y una longitud de fibra cortada de 60 mm en una tela no tejida punzonada con un peso por unidad de superficie comprendido entre 65 y 70 g/m² y posteriormente se aplicó físicamente una capa de plata en ambas caras, un depósito metálico de 5 g/m² y/o alcanzándose un contenido metálico medio del 6,8%.

35 Las fibras acrílicas metalizadas comprendidas en la tela no tejida presentaron una resistencia al desgarramiento de 650 MPa y un alargamiento de rotura del 17%. Posteriormente, las telas no tejidas metalizadas y no metalizadas con distintas estructuras de tipos de capa, tal como se ilustra en la figura 1, se presionaron con una película matricial de polipropileno PPU 1080 con un espesor de película de 100 μm a una temperatura de 180°C y a una presión de 125 bar en un molde para formar un producto semiacabado de tipo placa con un espesor de 3,1 mm. La capa matricial de PP comprendía un 2% del agente de adherencia Licomont TP AR 504 basado en un polipropileno injertado con anhídrido maleico. La tabla 1 presenta las propiedades eléctricas y mecánicas de los compuestos con fibras acrílicas de PP en la producción de estructuras compuestas especiales y los contenidos de fibras acrílicas metalizadas con Ag y no metalizadas en una matriz de PP. Los tipos de compuestos conductores 2 y 3 presentaron unos valores de atenuación protectora comparables, con un contenido en fibra de fibras acrílicas metalizadas comprendido entre el 8 y el 8,5% con respecto a las ondas y los campos electromagnéticos, a unas frecuencias comprendidas entre 50 y 1000 MHz, como material polimérico cargado con fibras de acero con un 10 Ma%.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 297 009 T3

TABLA 1

Fibras acrílicas recubiertas con Ag en polipropileno

Ensayo de la propiedad	Unidad	Referencia PP	Compuesto de fibras acrílicas de PP/metalización			
			Tipo 1/Ag	Tipo 2/Ag	Tipo 3/Ag	Tipo 4/Sin Ag
Contenido en fibras	%	0	33,8	32,8	32,0	32,7
Número de capas no tejidas metalizadas		---	8	4	4	0
Fibras metalizadas	%	0	17,4	8,2	8,4	0
Contenido metálico	%	0	1,2	0,6	0,6	0
Densidad DIN 55990 T3	%	0,91	0,998	0,989	0,984	0,981
Electroconductividad ¹⁾	S/cm	1×10^{-15}	>70	>70	>70	2×10^{-15}
Protección SE ²⁾	dB (50 MHz)	---	---	57	48	0,2
	db (1GHz)			55	41	1,0
Resistencia a la tracción ISO 527-4	MPa	33,7	58,0	55,8	51,6	50,7
Módulo E de tracción ISO 527-4	MPa	1600	2537	2451	2434	2339
Resistencia a la entalladura ISO 179	KJ/m ²	3	---	34,0	30	---

Nota:

1) Determinación de la resistencia según DIN IEC 93 con un plástico de PP y el compuesto de fibras acrílicas de PP de ohmios elevados sin componente metalizado, de lo contrario determinación con 2 polos en el intervalo de ohmios bajos mediante mili-T03.

2) Valores de protección en condiciones aisladas con una frecuencia de 50 y 100 MHz.

A pesar de los contenidos análogos de las fibras acrílicas conductoras de los compuestos de tipo 2 y 3, siempre se determinan unos valores superiores de atenuación protectora para el tipo 2. La permeabilidad con respecto a las ondas y campos electromagnéticos es por consiguiente inferior en el caso de 4 capas conductoras graduadas eléctricamente en profundidad en el tipo 2 que en el caso de una única capa 4 veces más espesa en el tipo 3.

Las propiedades mecánicas de resistencia a la entalladura, resistencia a la tracción y módulo E de tracción de los compuestos de tipos 1 a 3 aumentan enormemente en comparación con el PP no reforzado.

Con una proporción creciente de fibras acrílicas metalizadas y/o un contenido decreciente de fibras acrílicas no recubiertas en las estructuras compuestas de 4 a 1, se observa una tendencia clara a aumentar la resistencia y la rigidez.

ES 2 297 009 T3

Ejemplo 2

TABLA 2

Fibras acrílicas recubiertas con Cu en polipropileno

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ensayo de la propiedad	Unidad	Referenci a PP	Compuesto de fibras acrílicas de PP/metalización				
			Tipo 0/Cu	Tipo 1/Cu	Tipo 2/Cu	Tipo 3/Cu	Tipo 4/Sin Cu
Contenido en fibras	%	0	35,2	34,0	32,8	34	32,7
Número de capas no tejidas metalizadas	%	---	16	8	4	4	0
Fibras metalizadas	%	0	35,2	17,3	9,2	9,3	0
Contenido metálico	%	0	6,9	3,4	1,8	1,8	0
Densidad DIN 55990 T3	%	0,91	1,039	1,004	0,994	0,995	0,981
Electroconductividad ¹⁾	S/cm	10 ⁻¹⁵	>40	>40	>40	>40	2x10 ⁻¹⁵
Protección SE ²⁾	dB (50MHz)	---	71	---	57	54	0,2
	db (1GHz)	---	67	---	55	47	1,0
Resistencia a la tracción ISO 527-4	MPa	33,7	59,4	60,8	53,8	57,6	50,7
Módulo E de tracción ISO 527-4	MPa	1600	2738	2672	2410	2647	2339
Resistencia a la entalladura ISO 179	KJ/m ²	3	---	---	29,4	26,5	---

Nota:

1) Determinación de la resistencia según DIN IEC 93 con un plástico de PP y el compuesto de fibras acrílicas de PP de ohmios elevados sin componente metalizado, de lo contrario determinación con 2 polos en el intervalo de ohmios bajos mediante mili-T03.

2) Valores de protección en condiciones aisladas con una frecuencia de 50 y 100 MHz.

Se procesaron fibras acrílicas con una finura de 2,2 dtex [g/10.000 m] y una longitud de fibra cortada de 60 mm en una tela no tejida punzonada con un peso por unidad de superficie comprendido entre 65 y 70 g/m² y posteriormente se aplicó físicamente una capa de cobre en ambas caras. El contenido metálico de la tela no tejida resultó en promedio del 19,6% correspondiendo a un depósito metálico de 16,4 g/m². Las fibras acrílicas metalizadas comprendidas en la tela no tejida presentaron una resistencia al desgarramiento de 720 MPa y un alargamiento de rotura del 18%. Posteriormente, las telas no tejidas metalizadas y no metalizadas con distintas estructuras de tipos de capa, tal como se ilustra en la figura 1, se presionaron con una película matricial de polipropileno PP con un espesor de película de 100 μm a una temperatura de 180°C y a una presión de 125 bar en un molde para formar un producto semiacabado de tipo placa con un espesor de 3,1 mm. La capa matricial de PP comprendía un 2% de polipropileno del tipo Licomont TP AR 504 injertado con anhídrido maleico.

La tabla 2 presenta las propiedades eléctricas y mecánicas de los compuestos con fibras acrílicas de PP en la producción de estructuras compuestas especiales y los contenidos de fibras acrílicas metalizadas con Cu y no metalizadas en una matriz de PP.

Los tipos de compuestos conductores 2 y 3 presentaron unos valores de atenuación protectora comparables, con un contenido en fibra de fibras acrílicas metalizadas comprendido entre el 9 y el 9,5% con respecto a las ondas y los campos electromagnéticos, a unas frecuencias comprendidas entre 50 y 1000 MHz, como material polimérico cargado con fibras de acero con un 10 Ma%.

ES 2 297 009 T3

Aunque en los compuestos de tipo 2 y 3 existe una proporción análoga de fibras acrílicas conductoras, siempre se determinan unos valores superiores de atenuación protectora para el tipo 2.

5 La permeabilidad en el caso de 4 capas conductoras graduadas eléctricamente en profundidad en el tipo 2 es de nuevo inferior con respecto a las ondas y campos electromagnéticos que en el caso de una única capa cuatro veces más espesa en el tipo 3.

10 Las propiedades mecánicas de resistencia a la entalladura, resistencia a la tracción y módulo E de tracción de los compuestos de tipos 0, 1, 2 y 3 aumentan enormemente en comparación con el PP no reforzado.

En el caso de la sustitución de fibras acrílicas no recubiertas en el compuesto no conductor de tipo 4 por fibras acrílicas metalizadas, siempre se obtiene un incremento en la resistencia y la rigidez en las estructuras de los compuestos conductores 0, 1, 2 y 3.

15 Ejemplo 3

Se procesaron fibras acrílicas con una finura de 2,2 dtex [g/10.000 m] y una longitud de fibra cortada de 60 mm en una tela no tejida punzonada con un peso por unidad de superficie comprendido entre 65 y 70 g/m² y posteriormente se aplicó físicamente una capa de cobre en ambas caras. El contenido metálico de la tela no tejida resultó 20 en promedio del 19,6% correspondiendo a un depósito metálico de 16,4 g/m². Las fibras acrílicas metalizadas comprendidas en la tela no tejida presentaron una resistencia al desgarramiento de 720 MPa y un alargamiento de rotura del 18%. Posteriormente, las telas no tejidas metalizadas y no metalizadas con distintas estructuras de tipos de capa, tal como se ilustra en la figura 1, se presionaron con una película matricial de éster acrílico de acrilonitrilo estireno Luran S 797 SE con un espesor de película de 120 μm a unas temperaturas comprendidas entre 190°C y 195°C 25 y a una presión de 125 bar en un molde para formar un producto semiacabado de tipo placa con un espesor de 3,1 mm.

La tabla 3 presenta las propiedades eléctricas y mecánicas de los compuestos con fibras acrílicas de ASA en la producción de estructuras compuestas especiales y los contenidos de fibras acrílicas metalizadas con Cu y no 30 metalizadas en una matriz de ASA. Los tipos de compuestos conductores 2 y 3 presentaron unos valores de atenuación protectora comparables, con un contenido en fibra de fibras acrílicas metalizadas comprendido entre el 7,5 y el 8% con respecto a las ondas y los campos electromagnéticos, a unas frecuencias comprendidas entre 50 y 1000 MHz, como material polimérico cargado con fibras de acero con un 10 Ma%.

35 Con la misma proporción de fibras acrílicas conductoras en los compuestos de los tipos 2 y 3, se obtuvieron siempre unos valores superiores de atenuación protectora para el tipo 2. La permeabilidad en el caso de 4 capas conductoras graduadas eléctricamente en profundidad en el tipo 2 es de nuevo inferior con respecto a las ondas y campos electromagnéticos que en el caso de una única capa 4 veces más espesa en el tipo 3. Las propiedades 40 mecánicas de resistencia a la entalladura, resistencia a la tracción y módulo E de tracción de los compuestos de tipos 1 a 3 aumentan sustancialmente en comparación con el ASA no reforzado. A pesar de que el plástico matricial con ASA Luran S 797 SE presente se ha modificado para aplicaciones resistentes a los choques, se alcanzó un incremento adicional en la tenacidad del material utilizando fibras acrílicas metalizadas y sin recubrir en los tipos 1 a 3.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 297 009 T3

TABLA 3

Fibras acrílicas recubiertas con Ag en ASA

Ensayo de la propiedad	Unidad	Referenci a PP	Compuesto de fibras acrílicas de PP/metalización			
			Tipo 1/Ag	Tipo 2/Ag	Tipo 3/Ag	Tipo 4/Sin Ag
Contenido en fibras	%	0	30,7	31,3	31,5	30,8
Número de capas no tejidas metalizadas		---	8	4	4	0
Fibras metalizadas	%	0	15,4	7,85	7,9	0
Contenido metálico	%	0	3	1,5	1,5	0
Densidad DIN 55990 T3	%	1,07	1,131	1,121	1,119	1,108
Electroconductividad ¹⁾	S/cm	1×10^{-14}	>40	>40	>40	1×10^{-14}
Protección SE ²⁾	dB (50 MHz)	---	62	60	52	0,9
	db (1GHz)		59	57	48	3,1
Resistencia a la tracción ISO 527-4	MPa	42	63,3	63,4	64,7	62,6
Módulo E de tracción ISO 527-4	MPa	2000	3306	3103	3010	3264
Resistencia a la entalladura ISO 179	KJ/m ²	30	35,6	37,0	35,6	36,5

Nota:

1) Determinación de la resistencia según DIN IEC 93 con un plástico de PP y el compuesto de fibras acrílicas de PP de ohmios elevados sin componente metalizado, de lo contrario determinación con 2 polos en el intervalo de ohmios bajos mediante mili-T03.

2) Valores de protección en condiciones aisladas con una frecuencia de 50 y 100 MHz.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para producir compuestos poliméricos reforzados con fibras electroconductoras para la protección contra interferencias electromagnéticas con un nivel mejorado en las propiedades mecánicas **caracterizado** porque una estructura textil de fibras acrílicas, recubierta con Al, Ni, Co, Cu o Ag o recubierta con una aleación de dichos metales, presentando las fibras acrílicas metalizadas una finura de fibra comprendida entre 1 y 3,2 decitex (dtex) [g/10.000 m], una resistencia al desgarramiento comprendida entre 500 y 1100 MPa y un alargamiento en la rotura de las fibras del 5 al 25% con y presentando un peso total por unidad de superficie comprendido entre 50 y 500 g/m², con unos depósitos metálicos comprendidos entre 2,5 g/m² y 100 g/m² y/o del 5 al 25% del peso por unidad de superficie del recubrimiento metálico, se introduce en una matriz polimérica termoplástica mediante retropulverización o pulverización envolvente o prensado en caliente a unas temperaturas comprendidas entre 150 y 220°C o procedimientos de laminación o bobinado con una matriz termoestable con un contenido en fibras comprendido entre el 5 y el 50% en masa a unas temperaturas comprendidas entre 20°C y 150°C en forma de capa.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las estructuras textiles son telas tejidas y/o telas no tejidas que se realizan en capas como un compuesto con cadena/trama alterna o efectuando un giro de 0 y 90° con respecto a la dirección de procesamiento y como estructuras especiales,

20 a) las estructuras textiles de fibras acrílicas metalizadas y las telas tejidas no tejidas no metalizadas formando, en el compuesto, una secuencia alterna de capas correspondientes a los tipos de compuestos 1 y 2 y presentando preferentemente un contenido en masa de fibras acrílicas metalizadas de hasta el 10% o

25 b) formando las estructuras textiles adyacentes de fibras acrílicas metalizadas en contacto eléctrico entre sí como un compuesto del tipo 3 y 0, un área central electroconductora o siendo el compuesto entero electroconductor.

30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque la incorporación de telas tejidas o no tejidas metalizadas tiene lugar en matrices termoplásticas tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo estireno, éster acrílico de acrilonitrilo estireno, estireno butadieno acrilonitrilo y asimismo en las poliamidas poliamida 11 y poliamida 12 así como en poliamidas mixtas con un punto de fusión bajo de poliamida 6 y poliamida 6.6 o en matrices termoestables tales como resina epoxi, poliésteres insaturados o poliuretanos.

35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque, para enlazar las fibras acrílicas metalizadas contenidas en la estructura textil con el material plástico utilizado, se incorpora un agente de adherencia en la matriz polimérica.

40 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los componentes fibrosos aislantes y/o sin recubrir en los compuestos de los tipos 1 a 3 son fibras acrílicas, fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carbono y/o fibras textiles sintéticas.

45

50

55

60

65

<p>Tipo 1</p> <p>XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 1 conductora // 1 aislante ++++++ 2 conductora // 2 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 3 conductora // 3 aislante ++++++ 4 conductora // 4 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 5 conductora // 5 aislante ++++++ 6 conductora // 6 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 7 conductora // 7 aislante ++++++ 8 conductora // 8 aislante</p>	<p>Tipo 2</p> <p>// 1 aislante // 2 aislante // 3 aislante // 4 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 1 conductora // 5 aislante ++++++ 2 conductora // 6 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 3 conductora // 7 aislante ++++++ 4 conductora // 8 aislante // 9 aislante // 10 aislante // 11 aislante // 12 aislante</p>
<p>Tipo 3</p> <p>// 1 aislante // 2 aislante // 3 aislante // 4 aislante // 5 aislante // 6 aislante XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 1 conductora ++++++ 2 conductora XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 3 conductora ++++++ 4 conductora // 7 aislante // 8 aislante // 9 aislante // 10 aislante // 11 aislante // 12 aislante</p>	<p>Tipo 4 (Tipo 0)</p> <p>// 1 aislante (conductora) // 2 aislante (conductora) // 3 aislante (conductora) // 4 aislante (conductora) // 5 aislante (conductora) // 6 aislante (conductora) // 7 aislante (conductora) // 8 aislante (conductora) // 9 aislante (conductora) // 10 aislante (conductora) // 11 aislante (conductora) // 12 aislante (conductora) // 13 aislante (conductora) // 14 aislante (conductora) // 15 aislante (conductora) // 16 aislante (conductora)</p>

Leyenda: x es paralela a la dirección del dibujo del punzado no tejido y/o a la dirección de la trama de la urdimbre, mientras que y es vertical a la misma.

- // orientación y-x, capa no tejida o de tela aislante
- // orientación x-y, capa no tejida o de tela aislante
- XXXXXXXXXXXXX orientación y-x, capa no tejida o de tela conductora
- +++++ orientación x-y, capa no tejida o de tela conductora

Figura 1: Estructuras de los compuestos alcanzados de los tipos 1 a 4, siendo el tipo 4 idéntico al tipo 0 con respecto a la disposición de las capas textiles.