

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 028980

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2018.01.31

(51) Int. Cl. C08K 7/28 (2006.01)

(21) Номер заявки

201400921

(22) Дата подачи заявки

2013.03.07

---

(54) ОБЛЕГЧЕННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ, СПОСОБЫ ИХ  
ПОЛУЧЕНИЯ

---

(31) 61/611,764; 61/671,188

(56) US-A1-20050238864  
Webpage, [http://www.eurotecsls.com/engel\\_mucell.htm](http://www.eurotecsls.com/engel_mucell.htm), 07 September 2002 (tracked by online Wayback Machine). See the whole document  
US-A1-20010012862  
WO-A2-2004009681  
WO-A1-2010127106

(32) 2012.03.16; 2012.07.13

(33) US

(43) 2015.06.30

(86) PCT/US2013/029636

(87) WO 2013/138158 2013.09.19

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ  
КОМПАНИ (US)

(72) Изобретатель:

Гунес Ибрахим Седат, Йалсин Барис,  
Амос Стивен Е., Йордем Онур Синан,  
Стон Чарлз Т. (US)

(74) Представитель:

Рыбина Н.А., Рыбин В.Н., Рогачева  
Е.А., Соболев А.Ю. (RU)

---

(57) Представлены композитные материалы, состоящие из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы, изделия, отлитые из таких материалов, и способы получения таких материалов.

B1

028980

028980  
B1

### **Область техники**

Изобретение относится к облегченным изделиям, в частности к формованным термопластичным изделиям и способам их получения.

### **Сущность изобретения**

С одной стороны, в настоящем документе описывается композитный материал, состоящий из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы.

С другой стороны, в настоящем документе описывается литое изделие, состоящее из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы.

Кроме этого, в настоящем документе описывается способ подачи в машину для литья микропористого пенопласта первого предварительно смешанного материала, состоящего из смеси термопластичного материала и полых стеклянных микросфер. Более того, способ включает в себя впрыск надкритической жидкости в смесь и перемешивания смеси и надкритической жидкости при высоком давлении для образования смеси. Кроме этого, способ включает в себя впрыск смеси в пресс-форму с образованием облегченного композитного материала.

В частных вариантах осуществления способа смесь может также включать в себя дисперсные заполнители, выбранных из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция, сажи, отлитых с цветными пигментами, углеродного волокна, углеродных нанотрубок, полых керамических микросфер, пустотелых полых керамических микросфер, стеклянной дроби, керамического волокна и наночастиц.

Выбранные дисперсные заполнители могут быть в своем чистом виде, или частицы могут иметь химически или физически обработанную поверхность.

В других частных вариантах осуществления способа может дополнительно включать в себя подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, и смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

С другой стороны, в настоящем документе описывается способ, состоящий из подачи в машину для литья микропористого пенопласта первого материала, состоящего из предварительно смешанных маточной смеси термопластичного материала и полых стеклянных микросфер. Более того, способ состоит из впрыска надкритической жидкости в смесь и перемешивания смеси и надкритической жидкости при высоком давлении для образования смеси и впрыск смеси в пресс-форму.

В частных вариантах осуществления способа смесь может также включать в себя дисперсные заполнители, выбранных из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция, сажи, отлитых с цветными пигментами, углеродного волокна, углеродных нанотрубок, полых керамических микросфер, пустотелых полых керамических микросфер, стеклянной дроби, керамического волокна и наночастиц.

В других частных вариантах осуществления изобретения способ может дополнительно включать в себя подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

Еще в одном аспекте в настоящем документе описывается способ, включающий в себя подачу в машину для литья микропористого пенопласта сухой смеси, состоящей из термопластичного материала, полых стеклянных микросфер и второго материала, состоящего из CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> в их надкритическом состоянии. Кроме этого, данный способ включает в себя смешивание сухой смеси и второго материала в машине для литья микропористого пенопласта для образования расплавленной смеси, и впрыск смеси в пресс-форму.

### **Краткое пояснение к чертежам**

На фиг. 1а приводится сканирующая растровая электронная микроскопия полипропиленового материала, вспененного с использованием технологии "MuCell";

на фиг. 1б - сканирующая растровая электронная микроскопия полипропиленового материала, содержащего литьевое прессование полых стеклянных микросфер iM30K, вспененных с использованием технологии "MuCell".

Чертежи могут быть приведены без соблюдения масштаба. Для указания на одинаковые части на чертежах могут использоваться одинаковые ссылочные номера.

### **Подробное описание**

В отрасли пластмасс сохраняется потребность в снижении плотности и, соответственно, веса профилированных изделий. Такое снижение, тем не менее, должно обеспечивать хорошее равновесие эстетических, габаритных и механических характеристик, а такие пластмассы должны быть относительно недорогими и эффективными в производстве. Учитывая недавний скачок в стоимости сырья и правила транспортировки в виде норм выбросов парниковых газов транспортными средствами, усилились исследования по снижению доли полимеров, особенно полимеров на нефтяной основе, и производству привлекательных облегченных материалов.

Контролируемое применение газа в его сверхкритическом состоянии во время экструзионного ли-

тья или литьевого формования полимеров показало образование вспененных и, следовательно, облегченных изделий, с меньшим содержанием полимерных смол. Процесс микропористого вспенивания представляет свойственные ему проблемы оптимизации технологического процесса (несколько циклов формования) по производству соответствующих и эстетически удовлетворительных деталей с целью достижения существенного снижения веса (например, для снижения веса более 12%).

Заявители обнаружили и доказали в настоящем изобретении, что в процессе микропористого вспенивания в смеси с полыми стеклянными шариками для достижения снижения веса с хорошими механическими и габаритными характеристиками достигаются удивительные результаты. Как можно увидеть в примерах, при применении с термопластичными смолами, заполненными полыми стеклянными шариками, не все технологии вспенивания дают желаемые результаты.

Внезапно заявители обнаружили, что специфическая смесь процессов микропористого вспенивания, объединенная с полыми стеклянными шариками, действительно обеспечивает существенное снижение веса с сохранением механических и габаритных характеристик. Кроме этого, заявители открыли, что микропористые термопластичные смолы с полыми стеклянными шариками, и литье изделия, изготовленные из них, могут обеспечить снижение веса с сохранением механических и габаритных характеристик.

Как использовано в настоящем документе, и если контекст не предполагает иное, следующие термины имеют следующие значения.

Термин "микропористый", как правило, относится к порам размерами от 0,1 до 100 мкм.

Термин "полая микросфера" относится к пустотелой окружной частице, имеющей максимальный размер менее одного миллиметра.

Термин "надкритическая жидкость" относится к любому веществу при температуре и давлении выше его критической точки, при которых отсутствуют различимые жидкую и газообразную фазы. Надкритические жидкости могут иметь свойства газов проникать в твердые вещества, и свойства жидкостей растворять материалы. Применимые жидкости могут включать в себя CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, воду и аргон.

Термин "полимер" относится к макромолекуле, имеющей не менее 10 последовательных мономерных звеньев (или веществу, состоящему из таких макромолекул).

Термин "термопластичный" относится к обрабатываемым в расплаве полимерам.

Термин "термопластичный полиолефин (ТПО)" относится к трехфазным смесям полимер/каучук/заполнитель, у которых некоторые формулы ТПО могут не включать каучук и/или заполнитель.

Термин "вес порции" относится к расстоянию между установленным рабочим положением шнека (частью всего цилиндра) и нулевым положением винта шнека литьевого формования. Вес порции является мерой полимера, доступного для литья каждой части.

В настоящем описании раскрыты, с одной стороны, способы и материалы, которые могут решить вышеизложенные задачи путем включения полые стеклянных микросфер в процесс вспенивания и формования с использованием надкритического газа.

С другой стороны, в описании раскрыты процессы и смеси для получения легких, эстетически и габаритно устойчивых изделий. Данные процессы могут включать, участие как отдельных материалов, первого материала, состоящего из смеси термопластичного материала (например, термопластичного полиолефина) и полых стеклянных микросфер, с наличием или в отсутствии других дисперсных заполнителей (например, тальк, стекловолокно, CaCO<sub>3</sub> и т.п.), и второго материала, являющегося, по существу, CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> в своем состоянии надкритической жидкости; применением срезающего усилия и высокого давления к первому и второму материалам, с одновременным нахождением материалов при повышенной температуре, для смешивания материалов с образованием расплавленной смеси; впрыск третьего материала и повышения давления на расплавленную смесь; выпуск расплавленной смеси, при котором надкритическая жидкость расширяется в свою газообразную форму в присутствии полых стеклянных микросфер.

В некоторых вариантах осуществления изделия, формованные с использованием указанных способов и смеси, проявляют размеры пор, созданных путем расширения надкритической жидкости, в диапазоне от 0,1 до 200 мкм, предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, а еще более предпочтительно от 0,1 до 30 мкм.

Формование содержащей надкритическую жидкость расплавленной смеси может осуществляться с помощью одной или смеси нескольких технологий производства профицированных изделий. В целом, процесс осуществляется на литьевых машинах, модернизированных для получения возможности дозирования, подачи и смешивания надкритической жидкости с полимером.

С целью сообщить литым изделиям микропористую структуру, процесс микропористого вспенивания основывается на гомогенной кристаллизации пор, при котором однофазный раствор полимера и надкритическая жидкость проходят через заслонку впрыскивания и в полость пресс-формы. Добавление надкритической жидкости в расплавленный полимер оказывает давление на раствор, и падение давления при входе раствора в пресс-форму дает надкритической жидкости возможность создания ядра поры. После этого поры растут до заполнения пресс-формы материалом. Возможности расширения надкритиче-

ской жидкости заканчиваются, или передняя часть потока застывает.

Термопластичные материалы в соответствии с настоящим описанием содержат полых стеклянных микросфер не меньше, чем один из компонентов формулы. Конкретнее, термопластичный материал может быть выбран из полиолефинов, технических термопластов на основе полиамида.

Используемые в первом материале термопластичные смолы могут иметь в составе дисперсные заполнители, отличающиеся от полых стеклянных микросфер. Термопластичные полиолефены, например, могут относиться к трехфазным термопластичным смесям полимер-каучук-заполнитель, широко используемыми производителями и переработчиками смолы. Фаза термопластичного полимера может основываться на ПП (полипропилене), сополимере ПП и, в некоторых случаях, на ПЭ (полиэтилене). Как правило, термопластичный полимер выбирается в качестве фазы связующего материала из-за его низкой цены, простоты обработки и широкого спектра характеристик, которые могут быть приспособлены к химическому составу смолы и/или присадок.

Общими каучуками в данных формулах являются бутадиен, ЭПК (этиленпропиленовый каучук), ТЭПК (тройной этилен-пропиленовый каучук), ЭО (этилен-октен), ЭБ (этилен-бутадиен), СЭБС (стирол-этилен- сополимер бутадиена и стирола). Каучуки в трехкомпонентной формуле могут, в некоторых вариантах осуществления, улучшить ударную вязкость термопластичной (например, полипропиленовой) фазы, которая, как правило, низкая, особенно при низких температурах.

Заполнители в данных формулах включают в себя, но не ограничиваясь, слюду, стекловолокно, углеродное волокно, силикат кальция, сажу, отлитых с цветными пигментами, углеродные волокна, углеродных нанотрубки, керамические шарики, пустотельные полых керамические шарики, стеклянная дробь, керамические волокна и наночастицы, а также металл-оксидные нитевидные волокна (окси сульфат магния от компании "Milliken").

В настоящем документе также рассматривается возможное включение в описываемые здесь смеси и изделия подходящих присадок таких типов как очиститель или затравка, смазочных материалов, добавок, понижающих трение, стабилизаторов,нейтрализаторов кислоты, антистатиков, УФ-стабилизаторов, тепловых стабилизаторов и любых их смесей.

Желательно, как указано в описании, чтобы первый материал был предварительно смешан с маточной смесью полимера, что относится к "концентрату", состоящему только из полых стеклянных микросфер и термопластичной смолы, в то время как другие дисперсные заполнители (например, тальк, стекловолокно, карбонат кальция, углеродное волокно, силикат кальция и металл-оксидные нитевидные волокна (окси сульфат магния), в случае их применения, были включены во второй материал, предпочтительно, такой же термопластичности, что и первый материал.

Тем не менее, в настоящем описании также рассматриваются технологические процессы, смеси и изделия, относящиеся к материалам, в значительной степени не имеющих заполнителя, отличающегося от полых стеклянных микросфер.

Как раскрывается в описании изобретения, в течение процесса могут добавляться и другие материалы. Данные материалы, по существу, включают в себя CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> в их состоянии надкритической жидкости. В некоторых вариантах осуществления создание однофазного раствора, в котором надкритическая жидкость полностью растворена и равномерно распределена в расплавленном полимере, происходит внутри инжекционного цилиндра в тщательно контролируемых условиях технологического процесса.

Поступление надкритической жидкости в полимер может измеряться для постоянного количества времени. В течение данного периода дозирования внутри цилиндра устанавливаются надлежащие условия температуры, давления и сдвига. Управление противодавлением, скоростью шнека и температурой цилиндра, а также геометрией смесительного шнека и инжектором надкритической жидкости имеют значение для установления технологических условий, создающих однофазный раствор.

Как описано далее в разделе примеров, оборудованием для получения таких микропористых термопластичных смол может служить, например, термопласт-автомат "Engel", поставляемый компанией Mucell®.

В качестве вспенивающего вещества в описанном в настоящем документе процессе микропористого литья используется либо азот, либо двуокись углерода. В зависимости от целей области применения каждое вещество имеет свои преимущества. Различия в эффективности двух вспенивающих веществ обуславливаются их поведением в расплаве полимера.

Двуокись углерода, которая становится надкритической жидкостью при температуре в 31,10°C и давлении в 72,2 бар, в 4-5 раз более растворима в полимерах, чем азот, который становится надкритической жидкостью при температуре в -147°C и давлении в 34 бар. Например, в зависимости от условий температуры и давления точка насыщения азота в полимере без заполнителя равна примерно от 1,5 до 2 вес.%, в то время как точка насыщения двуокиси углерода близка к 8 вес.%.

Одновременно, будучи не связанным теорией, пластифицирующий характер двуокиси углерода должен помочь сохранить целостность полой микросферы в данном процессе инжекционного литья под высоким давлением.

Следует отметить, что классификация материалов в данном описании на "первый", "второй" и "третий

"тий" приводится для удобства. Если не указано иное, использование данных терминов не должно толковаться как исключающее другие материалы и не должно толковаться как подразумевающее или предлагающее любые конкретные последовательности этапов технологического процесса.

В дополнение к описываемым в данном документе первому, второму и третьему материалам возможно использование других материалов, включая, но не ограничиваясь, одним или несколькими заполнителями, усилителями, световыми стабилизаторами, красителями, ингибиторами горения, температурными стабилизаторами, затравками или им подобными. Предполагается, что два из первых и вторых материалов могут поставляться вместе в виде набора, в одной или двух подходящих емкостях. Следовательно, такие наборы, а также отдельные материалы попадают в рамки настоящего описания.

Изделия в соответствии с настоящим описанием могут найти применение в нескольких областях, требующих использования легких полимерных материалов. Например, такие изделия могут использоваться в транспортных средствах (например, как бамперы, решетки радиаторов, боковая обшивка, пороги, крылья, задние откидные борта, приборные панели, пульты, в отделке салона, дверных панелей, в корпусах отопителей, стойках АКБ, корпусах фар, капотах, лопастях вентиляторов, емкостях, в кабелях и проводах, и в качестве мягких вставок). Изделия могут быть профилированными. Изделия также могут быть частью других изделий.

Существует, например, возможность того, что профилированное изделие, изготовленное в соответствии с приведенными в настоящем изобретении идеями, будет помещено на другую конструкцию с помощью сварки, клеевого соединения, крепежного изделия или их смеси. Также возможно, что изделия могут стать частью изделия, изготовленного с помощью многокомпонентного формования или формования с помощью одновременной инжекции.

Изделия могут обрабатываться во время вторичных операций, включая и для улучшения их характеристик. В качестве примера, без ограничения, на них может быть нанесено покрытие или они могут подвергнуться поверхностной обработке другого типа. Например, в одном варианте, до крепления к другому телу, поверхности одного тела могут дополнительно подвергнуться предварительной обработке. Данная предварительная обработка включает в себя очистку и обезжиривание, плазменное напыление, обработку коронным разрядом и обработку поверхности другим способом, покрытие kleящим веществом или любые их смеси.

Такой неожиданный результат считается заслугой эффективного влияния газовой кристаллизации пор в присутствии полых стеклянных микросфер. В присутствии полых стеклянных микросфер может быть достигнуто существенное снижение плотности в 12, 25% или, возможно, даже большее, в зависимости от плотности смолы, благодаря взаимоусиливающему действию полых стеклянных микросфер и усиленному процессу расширения надkritического газа, результат, который не может быть получен при использовании только полых стеклянных микросфер или процесса расширения надkritического газа (сравните строки 2, 3 со строками 3-8 табл. 6).

На фиг. 1а представлена фотография сканирующей растровой электронной микроскопии микропористого полипропилена без добавления полых стеклянных микросфер. На фиг. 1б представлена фотография аналогичного микропористого полипропилена, но с добавлением полых стеклянных микросфер. Как видно на фотографии на фиг. 1б полые стеклянные шарики, в среднем, крупнее пор, имеющихся в микропористом полипропилене.

В дальнейшем, описание в настоящем документе должно толковаться включающим следующие конкретные варианты осуществления.

Вариант осуществления 1. Композитный материал, состоящий из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы.

Вариант осуществления 2. Композитный материал в соответствии с вариантом осуществления 1, где химический состав термопластичной смолы идентичен химическому составу микропористой термопластичной смолы из варианта осуществления 1, идентичная термопластичная смола которой не является микропористой; идентичная термопластичная смола имеет плотность "Р", а композитный материал имеет плотность, меньшую 0,88 "Р".

Вариант осуществления 3. Композитный материал из вариантов осуществления 1 или 2, дополнительно имеющий в составе стекловолокно.

Вариант осуществления 4. Композитный материал из любого предыдущего варианта осуществления, в котором микропористая термопластичная смола выбирается из полипропилена, полиэтилена, полиамида и их смеси.

Вариант осуществления 5. Композитный материал из варианта осуществления 4, где полипропилен является полипропиленом высокой плотности.

Вариант осуществления 6. Композитный материал из любого предыдущего варианта осуществления, дополнительно имеющий в составе слюду.

Вариант осуществления 7. Литое изделие, состоящее из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы.

Вариант осуществления 8. Способ, состоящий из подачи первого предварительно смешанного материала, состоящего из смеси термопластичного ма-

териала и полых стеклянных микросфер в машину для литья микропористого пенопласта;

впрыска надкритической жидкости в смесь и перемешивания смеси и надкритической жидкости для образования смеси; и

впрыска смеси в пресс-форму.

Вариант осуществления 9. Способ из варианта осуществления 8, где смесь дополнительно состоит из дисперсных заполнителей, выбранных из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция и сажи, отлитых с цветными пигментами.

Вариант осуществления 10. Способ из вариантов осуществления 8 или 9, дополнительно включающий

подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ; и

смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

Вариант осуществления 11. Способ, состоящий из

сухого смешивания первого материала, состоящего из предварительно составленной маточной смеси термопластичного материала и полых стеклянных микросфер со вторым термопластичным материалом для образования первой смеси;

подачи смеси в машину для литья микропористого пенопласта;

впрыска надкритической жидкости в смесь при высоком давлении для образования второй смеси; и

впрыска второй смеси в пресс-форму.

Вариант осуществления 12. Способ в соответствии с вариантом осуществления 11, где смесь дополнительно состоит из дисперсных заполнителей, выбранных из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция и сажи, отлитых с цветными пигментами.

Вариант осуществления 13. Способ из вариантов осуществления 11 или 12, дополнительно включающий

подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ; и

смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

Вариант осуществления 14. Способ, состоящий из

подачи в машину для литья микропористого пенопласта сухой смеси, состоящей из термопластичного материала, полых стеклянных микросфер и надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;

смешивание сухой смеси и второго материала в машине для литья микропористого пенопласта для образования расплавленной смеси; и

впрыска смеси в пресс-форму.

Вариант осуществления 15. Способ из варианта осуществления 14, дополнительно включающий присадку вещества поверхностного связывания к сухой смеси перед впрыском смеси в пресс-форму.

Вариант осуществления 16. Способ из варианта осуществления 14, при котором сухая смесь дополнительно содержит минеральное масло.

## Примеры

Материалы.

Таблица 1

Обозначение	Структура и/или наименование формулы	Доступность
PP	Имеющийся на рынке под торговой маркой «Pro-faxx» 6523. Гомополимер полипропилена. Показатель текучести расплава 4,00 г/10 мин (230°C / 2,16 кг).	LyondellBasell, Хьюстон, Техас
PP-HS	Гомополимер полипропилена с высокой жесткостью и показателем текучести расплава в 20 г/10 мин (установленным при температуре в 230°C и нагрузке в 2,16 кг) под торговой маркой «ADSTIF HA840R».	Ultrapolymers Deutschland GmbH, ФРГ
PP-TRC	Заполненный слюдой (20 массовых %) термопластичный полиолефин (ТПО) Hostacom TRC 787N E с высокой текучестью расплава и модулем упругости в 1850 МПа.	LyondellBasell Industries, ФРГ
PP-No Talc	Термопластичный полиолефин (ТПО) Hostacom 787N E без талька.	LyondellBasell Industries, ФРГ
Z-101	Полиамидная смола общего назначения DuPont™ Zytel® 66 для литьевого формования.	DuPont, Уилмингтон, Делавэр
iM30K	Высокопрочные стеклянные микросфера 3М™ iM30K Hi-Strength с прочностью на раздавливание в 1931 Бар, средним диаметром в 17 микрон и истинной плотностью в 0,60 г/см <sup>3</sup> .	3M Company, Сен-Пол, Миннесота
iM16K	Высокопрочные стеклянные микросфера 3М™ iM16K Hi-Strength с прочностью на раздавливание в 1138 Бар, средним диаметром в 20 микрон и истинной плотностью в 0,460 г/см <sup>3</sup> .	3M Company, Сен-Пол, Миннесота
GF-3299	Стекловолокно ChopVantage® HP 3299	PPG Industries Fiber Glass Americas, Чесвик, Пенсильвания
GF-3540	Стекловолокно ChopVantage® HP 3540	PPG Industries Fiber Glass Americas, Чесвик, Пенсильвания
Тальк	Jetfine® 3CC	Imerys PFM/Talc
PP-MAPP	Полиолефин с привитой олеиновой кислотой, модифицированный малеиновой кислотой (Polybond® 3200)	Chemtura

Подготовка примера.

Примеры были смешаны во вращающемся в одном направлении, скрепленном двухшнековом экструдере 24ММ с отношением длины червяка к диаметру цилиндра экструдера в 28:1, имеющем в цилиндре семь температурных зон и зону экструзионной головки (PRISM TSE-24 MC, поставляемый компанией "Thermo Electron Corporation"). Образцы содержали материалы, описанные в табл. 2.

Таблица 2. Материалы\*

Пример	PP	PP-HS	PP-TRC	PP-No Talc	Z-101	iM30K	iM16K	GF-3299	GF-3540	Talc	PP MAPP
1A	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1B	80	-	-	-	-	20	-	-	-	-	
1C	76	—	—	—	—	20	—	-	-	-	4
2A	-	78	-	-	-	-	-	22	-	-	
2B	-	74	-	-	-	4	-	22	-	-	
2C	-	69	-	-	-	9	-	22	-	-	
3A	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
3B	-	-	47.5	47	-	5.5	-	-	-	-	
3C	-	-	73	-	-	17	-	-	-	-	
4A	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
4B	-	-	-	-	90	-	-	-	-	10	
4C	-	-	-	-	84	6	-	-	-	10	
4D	-	-	-	-	85.3	-	4.7	-	-	10	
4E	-	-	-	-	80	-	10	-	-	10	
5A	80	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
5B	86	-	-	-	-	-	4	-	-	10	-

\* Объемы в табл. 2 приводятся в массовых процентах.

В примере 1 экструдер был оснащен боковым питателем, водяной баней и системой гранулирования. Материал iM30K вводился с помощью бокового податчика после зоны 4 из 7 имеющихся зон нагрева экструдера. В зоне 1 осуществлялась подача и водяное охлаждение полипропиленовой смолы. Температуры в зонах со 2 по 7 были установлены на 190, 220, 220, 220, 220 и 220°C соответственно. Температура экструзионной головки была установлена на 220°C. Скорость вращения шнека была установлена на 300 об/мин. Как главный питатель, так и боковой питатель были объемными дозаторами и были установлены на получение 20 мас.% материала iM30K в полипропилене.

Экструдат охлаждался в водяной бане и гранулировался. Производительность двухшnekового экструдера составляла около 2,7 кг/ч. При использовании материала PP-MAPP перед подачей в экструдер он в сухом виде смешивался с полипропиленовой смолой.

В примере 2, экструдер был оснащен питателем смолы, боковым питателем, верхним питателем, водяной баней и системой гранулирования. Полимерная смола понемногу подавалась в зону 1 через объемный раздатчик гранул и проходила через комплект растирающих блоков, обеспечивающих ее полное расплавление до подачи полых стеклянных микросфер в зону 4. Полые стеклянные микросфераы понемногу подавались в боковой питатель через устройство подачи. Стекловолокно подавалось в зону 6. Многоканальные глубокие элементы передачи (DO/Di: 1,75) использовались в зоне 4 для подачи полых стеклянных микросфер, а также в последующих зонах. Далее, в зоне 7, использовался сокращенный комплект распределительных элементов.

Температурный профиль и скорость вращения шнека были одинаковыми для всех материалов. Зона 1 охлаждалась водой, а температуры в зонах со 2 по 7 были установлены на 195, 220, 220, 220, 220, 220 и 220°C соответственно. Скорость вращения шнека была 300 об/мин.

В примере 3, экструдер был оснащен питателем смолы, боковым питателем, верхним питателем, водяной баней и системой гранулирования. Полимерная смола (PP-TRC непосредственно после получения, или сухая смесь PP-TRC и PP-Less Talc) понемногу подавалась в зону 1 через объемный раздатчик гранул и проходила через комплект растирающих блоков, обеспечивающих ее полное расплавление до подачи полых стеклянных микросфер в зону 4. Полые стеклянные микросфераы понемногу подавались в боковой питатель через устройство подачи. Многоканальные глубокие элементы передачи (DO/Di: 1,75) использовались в зоне 4 для подачи полых стеклянных микросфер, а также в последующих зонах. Температурный профиль и скорость вращения шнека были одинаковыми для всех материалов. Зона 1 охлаждалась водой, а температуры в зонах со 2 по 7 были установлены на 240, 240, 240, 230, 230, 230 и 230°C соответственно. Скорость вращения шнека была 250 об/мин.

В примере 4 экструдер был оснащен питателем смолы, боковым питателем, верхним питателем, водяной баней и системой гранулирования. Материал Z-101 понемногу подавался в зону 1 через объемный раздатчик гранул и проходил через комплект растирающих блоков, обеспечивающих его полное расплавление до одновременной подачи полых стеклянных микросфер и стекловолокна в боковой питатель в зоне 4 через два отдельных объемных питателя.

Многоканальные глубокие элементы передачи (DO/Di: 1,75) использовались в зоне 4, а также в последующих зонах. Температурный профиль и скорость вращения шнека были одинаковыми для всех материалов. Зона 1 охлаждалась водой, а температуры в зонах со 2 по 7 были установлены на 270, 275, 280, 280, 280, 280 и 280°C соответственно. Скорость вращения шнека была 250 об/мин.

В примере 5 экструдер был оснащен питателем смолы, боковым питателем, верхним питателем, водяной баней и системой гранулирования. Полипропилен (PP) понемногу подавался в зону 1 через объем-

ный раздатчик гранул и проходил через комплект растирающих блоков, обеспечивающих его полное расплавление до подачи полых стеклянных микросфер в боковой питатель в зоне 4 через объемный питатель. Тальк также подавался через объемный питатель в зону 1. Многоканальные глубокие элементы передачи (DO/Di: 1,75) использовались в зоне 4, а также в последующих зонах.

Температурный профиль и скорость вращения шнека были одинаковыми для всех материалов. В зоне 1 осуществлялась подача и водяное охлаждение полипропиленовой смолы. Температуры в зонах со 2 по 7 были установлены на 190, 220, 220, 220, 220 и 220°C соответственно. Температура экструзионной головки была установлена на 220°C. Скорость вращения шнека была установлена на 300 об/мин.

#### Микропристое литьевое прессование.

Тестовые образцы формировались в поставленном компанией Mucell® термопласт-автомате "Engel" с характеристиками, приведенными в табл. 3 с помощью пресс-формы для получения образцов для динамометрического испытания ASTM Типа I (как описано в стандарте ASTM D638-10: Стандартный способ испытаний механических свойств пластмасс при растяжении).

Таблица 3

Термопласт-автомат	
Модель №	ES200/100TL
Серийный номер / тонн-год	70703/100/01
Дата изготовления	01/2001
Производитель	Engel Canada, Inc. Гуэльф, Онтарио, Канада
№ модели системы надкритической жидкости	TR3.5000G
Серийный № системы надкритической жидкости	00.41

Приведенные в табл. 4 параметры литьевого формования сохранялись постоянными для всех образцов в конкретном примере, за исключением величины хода, которая, как объясняется ниже, изменялась в зависимости от смеси. Вес порции использовался для регулировки вспенивания в полости пресс-формы. Вес порции снижался до размера, при котором было невозможно формование полного образца. % надкритической жидкости (SCF) установлен как процент от общего веса части. Он рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$\%SCF = \text{Время дозирования SCF} \times 12,6 \times \text{Расход SCF} / \text{Вес порции в граммах}$$

Таблица 4. Параметры процесса литьевого формования

	Пример 1A, 1B, 1C	Пример 1D	Пример 2A, 2B, 2C	Пример 3A, 3B, 3C	Пример 4A, 4B, 4C, 4D, 4E	Пример 5A, 5B
Скорость вращения шнека, об/мин	30 / мин	75	30 / мин	30 / мин	110 / мин	30 / мин
Давление расплава	13,8 МПа	12,1 МПа	13,8 МПа	13,8 МПа	11 МПа	13,8 МПа
Время охлаждения	50 с.	25 с.	50 с.	50 с.	20 с.	50 с.
Температура форсунки 1	240°C	240°C	205°C	240°C	307°C	240°C
Температура форсунки 2	221°C	221°C	205°C	221°C	282°C	221°C
Температура цилиндра 3	221°C	221°C	205°C	221°C	282°C	221°C
Температура цилиндра 4	210°C	210°C	196°C	196°C	285°C	196°C
Температура цилиндра 5	200°C	200°C	187°C	187°C	282°C	187°C
Тип надкритической жидкости	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>

#### Способы испытаний.

##### Плотность.

Плотность деталей литьевого формования измерялась на основе известного веса деталей литьевого формования деленного на объем образцов. Объем образцов определялся на основе известного веса формованного гомополимера полипропилена без заполнителя "Profax" 6523 от компании "LyondellBasell", и его известной плотности (0,9 г/см<sup>3</sup>), измеренной с помощью газового пикнометра "AccuPyc 1330" компа-

нии "Micromeritics" в чаше объемом 10 см<sup>3</sup> с применением газообразного гелия в качестве вытесняющей среды.

Механические свойства композитных материалов литьевого формования были измерены с помощью указанных в табл. 5 стандартных испытательных методик ASTM и измененной версии испытания ASTM D790.

Таблица 5

Испытание	Обозначение	№ стандарта ASTM
Модуль упругости при растяжении (МПа)	TM	D-638
Прочность при растяжении (МПа)	TS	D-638
Удлинение при разрыве (%)	EL	D-638
Ударная вязкость по Изоду (Дж/м)	NI	D-256
Модуль упругости при изгибе (МПа)	FM	D-790*
Предел прочности при статическом изгибе (МПа)	FS	D790*

\* FM и FS были измерены с помощью измененной версии трехточечного испытания на изгиб ASTM D-790. Изменение состояло в том, что испытательные образцы были испытательными образцами ASTM Типа 1, обычно используемыми в испытании ASTM D-638.

В табл. 6 приводится влияние полых стеклянных микросфер и стекловолокна на плотность и механические свойства, достигнутые в микропористых полимерах.

Таблица 6

Образец	Размер порции, мм (дюймов)	Надкритическая жидкость % (тип)	Пена	NI (Дж/м)	TM (МПа)	TS (МПа)	EL (%)	FM (МПа)	FS (МПа)	Плотность (г/куб.см)
1A	51 (2,0)	0	Нет	43	1170	29,5	Нет В	1413	41	0,90
1A	47 (1,85)	5,07 (CO <sub>2</sub> )	Да	41	1014	24,1	15	1255	41	0,80
1B	51 (2,0)	0 (CO <sub>2</sub> )	Нет	20	1510	17,2	40	1572	34	0,84
1B	47 (1,85)	5,18 (CO <sub>2</sub> )	Да	20	1295	15,6	38	1586	33	0,79
1B	41 (1,60)	5,26 (CO <sub>2</sub> )	Да	21	1355	15,3	19	1496	32	0,78
1B	37 (1,45)	5,70 (CO <sub>2</sub> )	Да	24	1220	13,3	8	1455	30	0,71
1B	36 (1,40)	5,87 (CO <sub>2</sub> )	Да	26	1134	12,6	6	1310	26	0,70
1B	35 (1,38)	6,03 (CO <sub>2</sub> )	Да	23	1078	12	6	1241	26	0,68
1C	47 (1,85)	5,18 (CO <sub>2</sub> )	Да	30	1350	23,3	4	1551	42	0,80
1C	37 (1,45)	5,70 (CO <sub>2</sub> )	Да	26	1050	17	3,5	1220	30	0,68
1D	39 (1,55)	0,5 (N <sub>2</sub> )	Да	28	1150	21,7	5	1275	34	0,71
2A	44 (1,75)	0 (CO <sub>2</sub> )	Нет	39,9	4245	66,5	2,9	3170	103	1,040
2A	34 (1,35)	3,19 (CO <sub>2</sub> )	Да	36,9	3338	50,4	2,7	2778	81	0,871
2B	34 (1,35)	3,24 (CO <sub>2</sub> )	Да	33,5	3522	42,0	2,2	2923	75	0,858
2C	34 (1,35)	3,19 (CO <sub>2</sub> )	Да	29,2	3500	35,0	2,8	2826	66	0,836
3A	44 1,75	0 (CO <sub>2</sub> )	Нет	665	1880	19,6	120	1661	33,8	1,03

3А	39 1,55	3,08 (CO <sub>2</sub> )	Да	214	1575	16,2	26	1690	32,4	0,911
3А	37 (1,45)	3,12 (CO <sub>2</sub> )	Да	238	1490	15,6	22	1690	31,7	0,898
3В	37 (1,45)	3,36 (CO <sub>2</sub> )	Да	131	1200	12,5	35	1413	27,6	0,833
3В	34 (1,35)	3,56 (CO <sub>2</sub> )	Да	161	1165	12,1	20	1420	26,2	0,787
3С	39 (1,55)	3,16 (CO <sub>2</sub> )	Да	88	1824	10,1	32	1720	24,8	0,886
3С	34 (1,35)	3,54 (CO <sub>2</sub> )	Да	97	1546	9,0	11	1655	23,4	0,793
4А	Н/Д*	0	Нет	53,4	1940	79,5	5,9	2260	113	1,125
4А	(39) 1,55	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	57,1	1866	72,5	15,1	2178	107	1,062
4А	37 (1,45)	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	57,4	1770	70,7	15,1	2247	110	1,056
4А	34 (1,35)	0,19 (N <sub>2</sub> )	Да	18,6	1580	57,2	7,8	1900	95	0,924
4В	Н/Д*	0	Нет	31,3	2685	92,7	4,2	3268	147	1,200
4В	39 (1,55)	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	30,4	2410	70,3	3,5	3350	130	1,082
4В	37 (1,45)	0,17 (N <sub>2</sub> )	Да	30,9	2127	60,9	3,4	2990	120	0,992
4В	34 (1,35)	0,19 (N <sub>2</sub> )	Да	30,2	1985	57,8	3,4	3010	114	0,927
4С	39 (1,55)	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	31,5	2715	86,4	4,3	3847	141	1,097
4С	37 (1,45)	0,17 (N <sub>2</sub> )	Да	30,3	2463	76,5	4,1	3668	131	1,040
4С	34 (1,35)	0,18 (N <sub>2</sub> )	Да	29,3	2430	68,1	3,7	3605	111	0,9697
4Д	Н/Д*	0	Нет	29,1	2871	92,7	4,0	3502	145	1,167
4Д	39 (1,55)	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	29,8	2645	81,2	3,8	3654	138	1,103
4Д	37 (1,45)	0,17 (N <sub>2</sub> )	Да	28,0	2570	78,8	3,5	3455	125	1,038
4Д	34 (1,35)	0,18 (N <sub>2</sub> )	Да	27,2	2345	66,4	3,4	3192	115	0,977
4Е	Н/Д*	0	Нет	26,1	2850	86,7	3,7	3867	139	1,128
4Е	39 (1,55)	0,16 (N <sub>2</sub> )	Да	27,4	2770	75,6	3,4	3930	126	1,042
4Е	37 (1,45)	0,17 (N <sub>2</sub> )	Да	27,1	2511	68,1	3,3	3570	111	1,004
4Е	34 (1,35)	0,18 (N <sub>2</sub> )	Да	25,6	2302	55,5	2,8	3309	104	0,936
5А	39 (1,55)	3,08 (CO <sub>2</sub> )	Да	28,7	1200	19	6	1430	33	0,8
5В	39 1,55	3,08 (CO <sub>2</sub> )	Да	26	1120	16,3	6	1520	36	0,74

\* Н/Д указывает на то, что приведенные механические свойства относятся к материалам в их естественной форме, не подготовленной путем микропористой переработки. CO<sub>2</sub> означает двуокись углерода, а N<sub>2</sub> означает двухатомный азот.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Облегченный композитный материал, состоящий из полых стеклянных микросфер и микропористой термопластичной смолы, выбранной из полипропилена, полиэтилена, полиамида и их комбинаций.
- Композитный материал по п.1, дополнительно содержащий термопластичную смолу, у которой химический состав идентичен химическому составу микропористой термопластичной смолы, причем дополнительная термопластичная смола не является микропористой; и имеет плотность "Р", при этом композитный материал имеет плотность менее 0,88 "Р".
- Композитный материал по п.1, дополнительно содержащий стекловолокно.
- Композитный материал по п.1, где полипропилен является полипропиленом высокой плотности.
- Композитный материал по п.1, содержащий дисперсный наполнитель, выбранный из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция, сажи, отлитых с цветными пигментами.
- Способ получения облегченного композитного материала, включающий

подачу первого предварительно смешанного материала, состоящего из смеси термопластичной смолы, выбранной из полипропилена, полиэтилена, полиамида и их комбинаций, и полых стеклянных микросфер в машину для литья под давлением микропористого пенопласта;

впрыск надкритической жидкости в смесь и перемешивание смеси и надкритической жидкости для образования смеси; и

впрыск смеси в пресс-форму с образованием облегченного композитного материала.

7. Способ по п.6, где смесь дополнительно содержит дисперсные наполнители, выбранные из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция, сажи, отлитых с цветными пигментами.

8. Способ по п.6, дополнительно включающий

подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ; и

смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

9. Способ получения облегченного композитного материала, включающий

сухое смешивание первого материала, состоящего из предварительно составленной маточной смеси термопластичного материала, выбранного из полипропилена, полиэтилена, полиамида и их комбинаций, и полых стеклянных микросфер со вторым термопластичным материалом для образования первой смеси;

подачу смеси в машину для литья микропористого пенопласта;

впрыск надкритической жидкости в смесь при высоком давлении для образования второй смеси; и

впрыск второй смеси в пресс-форму с образованием облегченного композитного материала.

10. Способ по п.9, где смесь дополнительно содержит дисперсный наполнитель, выбранный из группы, состоящей из талька, силиката кальция, стекловолокна, карбоната кальция, сажи, отлитых с цветными пигментами.

11. Способ по п.9, дополнительно включающий

подачу в смесь в машине для литья надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ; и

смешивание смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования однородной смеси.

12. Способ получения облегченного композитного материала, включающий

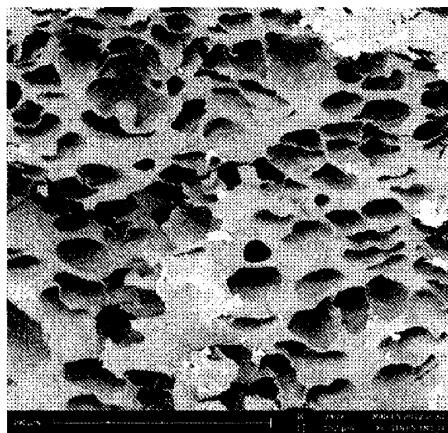
подачу в машину для литья микропористого пенопласта сухой смеси, состоящей из термопластичного материала, выбранного из полипропилена, полиэтилена, полиамида и их комбинаций, полых стеклянных микросфер и надкритической жидкости, выбранной из группы, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ;

смешивание сухой смеси и надкритической жидкости в машине для литья микропористого пенопласта для образования расплавленной смеси; и

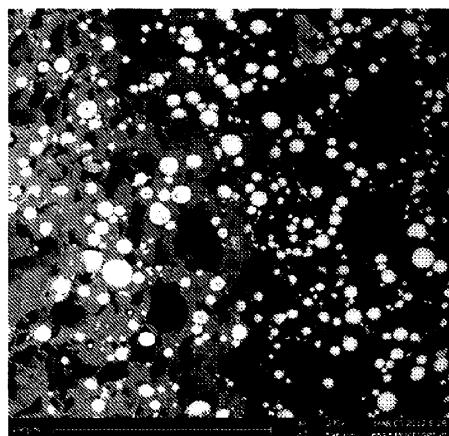
впрыск смеси в пресс-форму с образованием облегченного композитного материала.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий добавление вещества поверхностного связывания к сухой смеси перед впрыском смеси в пресс-форму.

14. Способ по п.12, где сухая смесь дополнительно включает минеральное масло.



Фиг. 1а



Фиг. 1б

