

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 412**

51 Int. Cl.:
B32B 27/06 (2006.01)
B29C 44/34 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B65D 81/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08705986 .1**
96 Fecha de presentación: **17.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2160290**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Objeto de polímero espumado multicapa**

30 Prioridad:
17.01.2007 US 885374 P
24.01.2007 US 886506 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
MICROGREEN POLYMERS, INC.
7220-201ST STREET NE
ARLINGTON, WA 98223, US y
UNIVERSITY OF WASHINGTON

72 Inventor/es:
NADELLA, Krishna;
BRANCH, Gregory L.;
KUMAR, Vipin y
WAGGONER, Michael A.

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 379 412 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

Objeto de polímero espumado multicapa

REFERENCIA CRUZADA EN APLICACIONES RELACIONADAS

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional estadounidense N° 60/885.374 presentada el 17 de enero de 2007 y de la Solicitud Provisional estadounidense N° 60/886.506 presentada el 24 de enero de 2007, ambas incorporadas aquí por referencia en su integridad y a todos los efectos.

CAMPO TÉCNICO

10 La presente invención se relaciona generalmente con materiales plásticos espumados y más específicamente, a objetos de material termoplástico espumado microcelular y a artículos manufacturados que tengan una estructura multicapa, así como a los métodos para la fabricación de los mismos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La espuma de plástico microcelular se refiere a un polímero que ha sido espumado especialmente de tal manera que se creen microporos o celdillas (también llamadas a veces burbujas). La definición común incluye espumas que tengan un tamaño medio de celdilla del orden de 10 micras de diámetro, y que típicamente oscilan entre las 0,1 y las 100 micras de diámetro. En comparación, las espumas plásticas convencionales tienen un diámetro medio aproximado de celdilla de entre 100 y 500 micras. Debido a que las celdillas de las espumas plásticas microcelulares son muy pequeñas, para el observador casual estas espumas de especialidad generalmente mantienen el aspecto de un plástico sólido.

20 Las espumas plásticas microcelulares pueden usarse en muchas aplicaciones como, por ejemplo, aislamiento, embalaje, estructuras y filtros (D. Klempler and K.C. Fritsch, eds., Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Publishers, Munich (1991)). Las espumas plásticas microcelulares tienen muchas características exclusivas. Específicamente, ofrecen buenas propiedades mecánicas y una reducción simultánea de los costes de material y de los pesos. Ésta es una de las ventajas de las espumas microcelulares sobre las espumas convencionales en las que la reducción de peso se alcanza a expensas de una reducción en las propiedades mecánicas. Además, en la tecnología convencional para producir espuma se utilizan típicamente como agentes espumantes productos perjudiciales para la capa de ozono como clorofluorocarburos (CFCs) o hidroc fluorocarburos (HCFCs), así como hidrocarburos inflamables. La tecnología del proceso de la espuma microcelular tiene, por otra parte, la ventaja adicional de utilizar agentes espumantes respetuosos con el medio ambiente como, por ejemplo, el dióxido de carbono y el nitrógeno.

30 El proceso para fabricar espumas plásticas microcelulares ha sido desarrollado sobre la base de la inestabilidad hemodinámica que causa la nucleación de las celdillas (J.E. Martini, SM Tesis, Departamento de Ingeniería Mecánica, MIT, Cambridge, Mass, (1981)), Primero, un polímero se satura con un agente espumante volátil a alta presión. Después, mediante una bajada rápida de la presión, disminuye la solubilidad del agente espumante en el polímero y el polímero se sobresatura. El sistema se calienta para ablandar la matriz del polímero y se nuclean un gran número de celdillas. El agente espumante se difunde, tanto hacia el exterior como al interior de un gran número de pequeñas celdillas. Dicho de forma ligeramente distinta, la espuma plástica microcelular se puede producir saturando un polímero con un gas o un fluido supercrítico y usando una inestabilidad termodinámica, típicamente una bajada rápida de presión, para generar miles de millones de celdillas por centímetro cúbico (o sea, la densidad de burbujas es mayor que 10^8 celdillas por centímetro cúbico) dentro de la matriz del polímero.

40 Hay varias patentes y publicaciones de patentes que divulgan diversos aspectos de las espumas plásticas microcelulares y de los procesos para fabricarlas. Ejemplos a este respecto son los siguientes:

45 La Patente estadounidense N° 4.473.665 para Martini-Vvedensky et al. (emitida el 25 de septiembre de 1984) revela las espumas plásticas microcelulares y los métodos relacionados. En esta patente, se divulga un proceso discontinuo en el cual una lámina, u otro artículo, de plástico se impregna con un gas inerte bajo presión; la presión se reduce a la del ambiente: la lámina o artículo de plástico se calienta hasta un punto de reblandecimiento para iniciar la nucleación de las burbujas y la espumación; y cuando se ha alcanzado el grado deseado de espumación, la lámina o artículo de plástico se enfría rápidamente para terminar la espumación. El producto resultante es una espuma plástica microcelular

50 La Patente estadounidense N° 4.761.256 para Hardenbrook et al. (emitida el 1 de marzo de 1998) publica un proceso en el cual una red de material plástico se impregna con un gas inerte y el gas se difunde fuera de la red de forma controlada. La red es recalentada en una estación externa a la extrusora para inducir la espumación; la temperatura y la duración del proceso de espumado se controlan de manera que se produzcan celdillas uniformemente distribuidas. El proceso está diseñado para proporcionar una producción continua de hoja de plástico espumado microcelular.

La Patente estadounidense N° 5.158.986 para Cha et al. (emitida el 27 de octubre de 1992) revela la formación de espumas microcelulares de plástico usando un fluido supercrítico como agente de soplado. En un proceso por lotes, un artículo de plástico se sumerge a presión durante cierto tiempo, en un fluido supercrítico y después se vuelve rápidamente a las condiciones ambientales para crear un cambio de solubilidad y la nucleación. En un proceso continuo, se extruye una hoja polimérica que puede hacerse pasar a través de rodillos por un recipiente de fluido supercrítico a presión y después se expone rápidamente a las condiciones ambientales. En otro proceso continuo, se establece una corriente de polímero fundido saturado con fluido supercrítico. La corriente de polímero se calienta rápidamente y la inestabilidad termodinámica resultante (cambio en la solubilidad) crea lugares de nucleación (mientras el sistema se mantiene bajo presión para evitar un crecimiento significativo de las celdillas). La corriente de polímero se inyecta en una cavidad de moldeo donde se reduce la presión y se permite crecer a las celdillas.

La patente estadounidense N° 5.684.055 para Kumar et al. (emitida el 4 de noviembre de 1997) publica un proceso para la producción semi-continua de artículos de espuma microcelular. En una realización preferida, se provee a un rollo de lámina de polímero con un medio de canalización de gas intercalado entre las capas del polímero. El rollo está expuesto a un gas no reactivo a presión elevada durante un período de tiempo suficiente para alcanzar la concentración deseada de gas en el polímero. La lámina de polímero saturada se separa de los medios de canalización de gas y se inicia la nucleación y el crecimiento de las burbujas calentando la lámina de polímero. Después del espumado, la nucleación y el crecimiento de las burbujas se detienen enfriando la lámina de polímero espumado.

Aunque se han hecho muchos progresos respecto al desarrollo de objetos y artículos manufacturados de material plástico espumado microcelular, aún son necesarios, en la técnica nuevos y distintos tipos de materiales plásticos espumados. La presente invención responde a estas necesidades y proporciona ventajas relacionadas adicionales.

US2005/203198 publica un artículo de polímero espumado multicapa que comprende una primera y una segunda capa exteriores discretas integradas en una capa interior discreta espumada.

RESUMEN DE LA INVENCION

En resumen, la presente invención está relacionada con objetos y artículos manufacturados de material termoplástico espumado que tienen una estructura interna celular y por capas. En una realización, la invención está dirigida a un artículo manufacturado (10) de polímero espumado multicapa, comprendiendo: una lámina de material termoplástico multicapa no laminado, la lámina de material termoplástico multicapa tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas (1, 1') que se integran en una pluralidad de capas interiores discretas espumadas, donde las dos capas exteriores (1, 1') y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están integradas entre sí, donde la pluralidad de capas interiores espumadas discretas incluye dos segundas capas interiores espumadas (2, 2') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las dos capas externas de piel y una tercera capa interior espumada (3) colocada inmediatamente adyacente a e interpuesta entre las segundas capas internas espumadas (2, 2').

En otra realización, la invención está dirigida a un artículo manufacturado (20) de polímero espumado multicapa, comprendiendo: una lámina de material termoplástico multicapa no laminado, la lámina de material termoplástico multicapa tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas (1, 1') que forman sándwich con una pluralidad de capas interiores discretas espumadas, en la cual las dos capas exteriores (1, 1') y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están integradas entre sí, en la cual la pluralidad de capas interiores espumadas discretas incluye dos segundas capas interiores espumadas (2, 2') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacente a las dos capas externas de piel (1, 1'), incluye dos terceras capas interiores espumadas (3, 3') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las segundas capas interiores espumadas (2, 2') y una cuarta capa central espumada (4) interior adyacente e interpuesta entre las terceras capas interiores espumadas (3, 3').

El material termoplástico puede ser un polímero semi-cristalino como, por ejemplo, PET (politereftalato de etileno), PEEK (poliéter-éter-cetona), PEN (polinaftalato de etileno), PBT (politereftalato de butileno), PMMA (poli-metacrilato de metilo), PLA (polilactida), ácido poli-hidroxílico (PHA), uretano termoplástico (TPU), o mezclas de ellos. En esta realización, las dos capas exteriores pueden ser capas de piel no espumadas con una superficie exterior lisa y las capas interiores discretas espumadas pueden ser microcelulares.

También publicado pero no reivindicado es un método para hacer objetos de polímeros espumados multicapa (como, por ejemplo, una taza o una bandeja) a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico, teniendo la lámina de material termoplástico un primer nivel de cristalinidad en su masa; el método comprende: absorción de una cantidad efectiva de gas plastificante en la lámina de material termoplástico para producir una lámina de material termoplástico plastificada reversiblemente, con esta lámina de material termoplástico impregnada con gas plastificante y con un segundo nivel de cristalinidad en su masa que sea mayor que el primer nivel de cristalinidad en masa; desorbiendo por lo menos algo del gas plastificante de la lámina de material termoplástico

5 plastificado; calentando la lámina de material termoplástico plastificado para producir una lámina de material termoplástico espumado, esta lámina de material termoplástico espumado tiene un tercer nivel de cristalinidad en masa que es mayor que el segundo nivel de cristalinidad en masa; y formando o termoconformando la lámina de material termoplástico espumado para producir un objeto de polímero espumado multicapa, y el objeto de polímero espumado multicapa tiene un cuarto nivel de cristalinidad en masa que es mayor o igual al tercer nivel de cristalinidad en masa.

10 También publicado pero no reivindicado es un método para hacer artículos manufacturados de polímeros espumados multicapa conformados (como, por ejemplo, una taza o una bandeja) a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico, donde la lámina de material termoplástico tenga un primer nivel de cristalinidad en su masa. El método comprende como mínimo las siguientes etapas: absorción de un gas plastificante en la lámina de material termoplástico, la etapa de absorción tiene lugar a una presión y temperatura seleccionadas de antemano, y durante un período de tiempo suficiente para producir una lámina de material termoplástico plastificado reversiblemente, esta lámina de material termoplástico plastificado está impregnada con gas plastificante y tiene un segundo nivel de cristalinidad en masa que es mayor que el primer nivel de cristalinidad en masa; desorción por lo menos de algo del gas plastificante de la lámina de material termoplástico plastificado; calentamiento y estirado mecánico de la lámina de material termoplástico plastificado para iniciar con ello el espumado, la etapa de calentamiento y estirado mecánico tienen lugar transfiriendo una cantidad seleccionada de energía calorífica desde una fuente de calor suficiente para producir una lámina de material termoplástico espumado, la lámina de material termoplástico espumado tiene un tercer nivel de cristalinidad en masa que es mayor que los niveles primero y segundo de cristalinidad en masa; y termoconformando de la lámina de material termoplástico espumado en un termoconformador para producir el artículo manufacturado de polímero espumado multicapa conformado, el artículo manufacturado de polímero espumado multicapa tiene un cuarto nivel de cristalinidad en masa que es mayor que los niveles de cristalinidad en masa primero, segundo y tercero. El método puede comprender también la etapa de curado por calor del artículo manufacturado de polímero espumado multicapa ya conformado mientras está en el termoconformador, para aumentar con ello la cristalinidad en masa del artículo manufacturado de polímero espumado multicapa conformado hasta un quinto nivel de cristalinidad en masa, donde el quinto nivel de cristalinidad en masa es mayor que los niveles de cristalinidad en masa primero, segundo, tercero y cuarto.

30 Estos y otros aspectos de la presente invención quedarán más evidentes haciendo referencia a la siguiente descripción detallada y a los dibujos anexos. Hay que entender, no obstante, que pueden hacerse diversos cambios, modificaciones y sustituciones en la realización específica aquí publicada, sin apartarse del espíritu y alcance esenciales. Además, se prevé expresamente que todas las diversas referencias citadas aquí se incorporan por referencia en su totalidad a todos los fines.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35 En los dibujos se usan los mismos números de referencia para designar las mismas características a través de las distintas vistas de los dibujos. Además, hay que notar que debido a que las vistas parciales en corte se obtuvieron "marcando" un trozo de muestra y después rompiendo el trozo de muestra a lo largo de las líneas marcadas, hay presente un artefacto indicado por el símbolo A. El artefacto A no es una capa separada; es más bien el resultado de tener una porción no plana de la vista en sección, correspondiente a la profundidad de la línea de marcado.

40 La Figura 1 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo circular termoconformado de RPET (3,8 cm de diámetro x 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La Figura 2 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo cuadrado de RPET (23 cm x 23 cm x 0,107 cm) (tomada de un trozo de la base de una taza termoconformada) que tiene una densidad relativa media de aproximadamente el 14% y que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama de bloques de un método para producir un objeto de polímero espumado multicapa a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico.

La Figura 4 es un diagrama de bloques de un método para producir un objeto conformado de polímero espumado multicapa a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico.

50 La Figura 5 A representa una vista parcial en sección de una lámina de material termoplástico antes de su procesado, y muestra un perfil inicial y casi nulo de concentración uniforme de gas plastificante uniforme, un perfil de cristalinidad en masa inicial y uniforme y un perfil de concentración umbral de gas que debe alcanzarse o sobrepasarse para inducir un cambio en la cristalinidad de la lámina de material termoplástico.

55 La Figura 5 B representa una vista parcial en sección de la lámina de material termoplástico de la Figura 5 A después de la etapa de absorción y muestra un segundo perfil de concentración de gas plastificante que es

sustancialmente mayor que el perfil inicial uniforme y casi nulo de gas plastificante y un segundo nivel de cristalinidad alcanzado en las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico.

5 La Figura 5 C representa una vista parcial en sección de la lámina de material termoplástico de la Figura 5 B después de la etapa de desorción y muestra un tercer perfil de concentración de gas plastificante en el que el gas plastificante se ha desorbido de las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico.

La Figura 5 D representa una vista parcial en sección de la lámina de material termoplástico de la Figura 5 C después de la etapa de calentamiento y muestra un perfil no uniforme de temperatura a través de la lámina de material termoplástico.

10 La Figura 5 E es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo rectangular termoconformado de RPET (10 cm x 15 cm x 0,107 cm) presentando una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención y en la cual se ha sobrepuesto un perfil de concentración de gas plastificante, un perfil de cristalinidad y un perfil de temperatura como forma de racionalizar la formación de la nueva estructura.

15 La Figura 6 es una fotografía de una taza de polímero termoconformada hecha a partir de una sección cuadrada de polímero que ha sido marcada, antes del procesado, con una rejilla de líneas y en la que las líneas de la taza final de polímero termoconformado muestran las zonas en las que tuvo lugar un estiramiento durante el proceso.

La Figura 7 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo circular termoconformado de RPET (3,8 cm de diámetro x 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

20 La Figura 8 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo rectangular termoconformado de RPET (10 cm x 15 cm x 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

25 La Figura 9 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo rectangular termoconformado de RPET (10 cm x 15 cm x 0,107 cm) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 10 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo cuadrado de RPET (23 cm x 23 cm x 0,107 cm) (tomada de la sección central de una taza termoconformada) que tiene una densidad relativa media de aproximadamente el 14% y que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

30 La Figura 11 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección de un trozo cuadrado de RPET (23 cm x 23 cm x 0,107 cm) (tomada de la parte superior de una taza termoconformada) que presenta una estructura espumada multicapa de acuerdo con una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 La presente invención va dirigida a objetos y artículos manufacturados de polímeros espumados multicapa, así como a los métodos relacionados con la fabricación de los mismos. En las distintas realizaciones publicadas aquí, los objetos y artículos manufacturados de polímeros espumados multicapa se describen en el contexto de transformar una lámina sólida monolítica del material termoplástico PET (politereftalato de etileno); no obstante debe entenderse que están contemplados dentro del alcance de la invención otros polímeros semicristalinos, como, por ejemplo, PEEK (poliéter-éter-cetona), PEN (polinaftalato de etileno), PBT (politereftalato de butileno), PMMA (polimetacrilato de metilo), y PLA (polilactida), ácido polihidroxílico (PHA), uretano termoplástico (TPU) sí como las diversas mezclas poliméricas de los mismos. Además, como apreciarán los experimentados en el campo, se entiende que el PET incluye tanto el RPET (politereftalato de etileno reciclado) como el CPET (politereftalato de etileno cristalizante).

45 [Así, a la vista de lo antedicho y con referencia a la Figura 1, la invención en una realización está dirigida a un artículo manufacturado 10 de polímetro espumado multicapa hecho a partir de una lámina sólida monolítica de un polímero semicristalino, concretamente PET. Tal como se muestra, el artículo manufacturado 10 de polímero espumado multicapa comprende una lámina S de material termoplástico multicapa que tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas 1, 1' que se integran con una pluralidad de capas interiores espumadas discretas I. En esta realización, la primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' son sustancialmente idénticas entre sí. La primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están también integradas entre ellas, lo que significa que no están laminadas juntas. Como se muestra adicionalmente, las capas exteriores 1, 1' son ambas capas de piel sin espumar que tienen superficies exteriores lisas y cada una de la pluralidad de capas espumadas discretas interiores I es microcelular.

5 La pluralidad de capas interiores espumadas discretas I en esta realización incluye dos segundas capas interiores espumadas 2, 2' sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a la primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' respectivamente. Las segundas capas interiores espumadas 2, 2' incluyen ambas una primera pluralidad de celdillas cerradas tal como se muestra, donde la primera pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de las celdillas de entre unas 5 y unas 10 micras. La pluralidad de capas interiores espumadas discretas I incluye además una tercera capa interior espumada 3 colocada inmediatamente adyacente e interpuesta entre las segundas capas interiores espumadas 2, 2'. La tercera capa interior espumada 3, incluye una segunda pluralidad de celdillas cerradas tal como se muestra, donde la segunda pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de las celdillas de entre unas 30 y unas 50 micras. Finalmente, las capas exteriores 1, 1' y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas I están, en general, dispuestas simétricamente respecto a un eje central C. (Nota: Debido a que la vista parcial en sección de la Figura 1 se obtuvo "marcando" un trozo circular a lo largo de su diámetro y después rompiéndolo a lo largo de la indentación de la línea marcada, hay presente un artefacto A. El artefacto A no es una capa separada; es más bien el resultado de tener una porción no plana de la vista en sección, correspondiente a la profundidad de la línea de marcado.

15 Con referencia a la Figura 2, la invención en otra realización está dirigida a un artículo manufacturado 20 de polímetro espumado multicapa hecho a partir de una lámina sólida monolítica de un polímero semicristalino, concretamente PET. Tal como se muestra, el artículo manufacturado 20 de polímetro espumado multicapa comprende una lámina S de material termoplástico multicapa que tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas 1, 1' que se integran con una pluralidad de capas interiores espumadas discretas I. En esta realización, la primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' son sustancialmente idénticas entre sí. La primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están también integradas entre ellas, lo que significa que no están laminadas juntas. Como se muestra adicionalmente, las capas exteriores 1, 1' son ambas capas de piel sin espumar que tienen superficies exteriores lisas y cada pluralidad de capas espumadas discretas interiores I es microcelular.

25 La pluralidad de capas interiores espumadas discretas I en esta realización incluye dos segundas capas interiores espumadas 2, 2' sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a la primera y la segunda capas exteriores discretas 1, 1' respectivamente, así como dos terceras capas espumadas interiores, sustancialmente idénticas 3, 3' colocadas inmediatamente adyacentes a las segundas capas espumadas interiores 2, 2' respectivamente. Las segundas capas interiores espumadas 2, 2' incluyen ambas una primera pluralidad de celdillas cerradas tal como se muestra, donde la primera pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de las celdillas de entre unas 5 y unas 10 micras. Similarmente, las terceras capas interiores espumadas 3, 3' incluyen una segunda pluralidad de celdillas cerradas tal como se muestra, donde la segunda pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de las celdillas entre unas 30 y unas 50 micras. La pluralidad de capas interiores espumadas discretas I incluye además una cuarta capa interior espumada 4 colocada inmediatamente adyacente e interpuesta entre las terceras capas interiores espumadas 3, 3'. La cuarta capa interior espumada 4, incluye una tercera pluralidad de celdillas cerradas tal como se muestra, donde la tercera pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de las celdillas entre unas 20 y unas 40 micras. Finalmente, las capas exteriores 1, 1' y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas I están, en general, dispuestas simétricamente respecto a un eje central C. (Nota: Debido a que la vista parcial en sección de la Figura 2 se obtuvo "marcando" un trozo cuadrado a lo largo de su sección media y después rompiéndolo a lo largo de la indentación de la línea marcada, hay presente un artefacto A. El artefacto A no es una capa separada; es más bien el resultado de tener una porción no plana de la vista en sección, correspondiente a la profundidad de la línea de marcado.

45 También publicado pero no reivindicado es un método para hacer objetos de polímeros espumados multicapa como los descritos más arriba a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico. Debido a que la lámina de material termoplástico es preferiblemente de un polímero semi-cristalino, tiene un primer nivel de cristalinidad en masa que en general va de aproximadamente 1 a aproximadamente 9 por ciento. El método de esta realización conlleva el aumento del nivel de cristalinidad en masa de la lámina de material termoplástico en una serie de etapas, por lo que se permite la transformación de la lámina sólida en un objeto de polímero espumado multicapa. Más específicamente, y con referencia a la Figura 3, el método de esta realización comprende una etapa inicial de absorción 30 donde una cantidad efectiva de gas plastificante (como, por ejemplo, CO₂ o N₂) es absorbida en la lámina de material termoplástico. La etapa de absorción 30 se consigue en general colocando la lámina de material termoplástico en un recipiente que resista la presión y presurizando el recipiente hasta una presión y temperatura seleccionadas y por un tiempo suficiente para (1) producir una lámina de material termoplástico plastificado reversiblemente, e (2) inducir un cambio en la cristalinidad por lo menos en las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico. La primera presión seleccionada oscila, en general, entre unos 0,345 MPa y unos 9,65 MPa (o más preferiblemente entre unos 5,2 MPa y unos 7,1 MPa) y la primera temperatura seleccionada oscila en general entre unos -29°C y unos 65°C. Según las presiones y temperaturas seleccionadas, el período de tiempo seleccionado oscila en general entre unas pocas horas y bastante más de cien horas.

60 Como resultado de la etapa de absorción 30, la lámina de material termoplástico plastificado queda impregnada con el gas plastificante en una cantidad que, en general, es mayor que el 0,5 por ciento en peso y alcanza un segundo nivel de cristalinidad en masa que es mayor que el primer nivel de cristalinidad en masa. En otras palabras, la etapa de absorción 30 aumenta la cristalinidad en masa de la lámina de material termoplástico porque en esta etapa se

alcanza o sobrepasa la concentración mínima de gas necesaria para inducir la cristalización de la lámina de material termoplástico. Este aumento en la cristalinidad no es, en general, uniforme en todo el espesor de la lámina porque la concentración umbral de gas (o sea, la concentración mínima de gas necesaria para inducir un cambio en la cristalinidad) a través de la lámina preferiblemente no se alcanza (significando que no se alcanza una situación de equilibrio); más bien la cristalinidad tiende a ser mayor en o cerca de la superficie (donde la concentración de gas alcanza y/o sobrepasa la concentración umbral de gas) y más baja en el centro (donde la concentración de gas está por debajo de la concentración umbral de gas).

[Después de la etapa de absorción 30 y tal como se muestra adicionalmente, el método comprende además una etapa de desorción 32, en la cual una porción del gas plastificante impregnado en la lámina termoplástica se deja difundir desde la lámina de material termoplástico plastificado a la atmósfera. De acuerdo con ello, la etapa de desorción 32 tiene lugar, en general, exponiendo la lámina de material termoplástico plastificado a una presión reducida como, por ejemplo, la atmosférica o menor. Para continuar procesando la lámina de material termoplástico plastificado se ha encontrado que la concentración de gas plastificante dentro de la lámina de material termoplástico plastificado debe ser mantenida preferentemente en un nivel mayor que aproximadamente el 0,01 por ciento en peso. Además, la etapa de desorción 32 en general tiene lugar a una segunda gama de temperaturas, entre unos -40°C y unos 65°C.

Después de la etapa de desorción 32 y tal como se muestra adicionalmente, el método comprende además una etapa de calentamiento 34, donde la lámina de material termoplástico plastificado se calienta para iniciar el espumado (o sea, la formación de burbujas). En esta etapa, el gas plastificante impregnado en la lámina termoplástica coalesce en una pluralidad de celdillas cerradas (o sea, burbujas). La fuente de calor puede ser un baño de aceite de silicona calentado o un calefactor por infrarrojos, por ejemplo. La etapa de calentamiento 34 produce una lámina de material termoplástico espumado que tiene un tercer nivel de cristalinidad en masa que es mayor o igual que el segundo nivel de cristalinidad en masa (alcanzado como resultado de la etapa de absorción 30). La etapa de calentamiento 34 produce también una lámina de material termoplástico espumado caracterizada por una novedosa estructura multicapa (véase, por ejemplo, la Figura 1) en la cual la primera y la segunda capas exteriores discretas forman se integran a una pluralidad de capas interiores espumadas discretas. La lámina de material termoplástico espumado puede estar espumada totalmente o solo parcialmente después de la etapa 34 de calentamiento.

Finalmente, y después o concurrentemente con la etapa de calentamiento 34, el método comprende además una etapa 36 de conformado o termoconformado en la cual la lámina de material termoplástico espumado es conformada en frío o termoconformada en un termoconformador para producir un objeto de polímero espumado multicapa. La etapa 36 de conformado/termoconformado incluye una deformación mecánica de la lámina de material termoplástico total o parcialmente espumada hasta la forma deseada como, por ejemplo, la forma de una taza o de una bandeja. Como resultado de la etapa 36 de conformado/termoconformado, la lámina de material termoplástico alcanza un cuarto nivel de cristalinidad en masa que es mayor o igual que el tercer nivel de cristalinidad en masa (alcanzado como resultado de la etapa de calentamiento 34).

Con referencia a la Figura 4, también publicado pero no reivindicado es un método para hacer artículos manufacturados de polímeros espumados multicapa conformados (como, por ejemplo, una taza o una bandeja) a partir de una lámina sólida de material termoplástico monolítico, donde la lámina de material termoplástico tiene un primer nivel de cristalinidad en masa. El método comprende como mínimo las siguientes etapas: (1) absorción 40 de un gas plastificante en la lámina de material termoplástico, la etapa de absorción 40 tiene lugar a una presión y temperatura seleccionadas de antemano, y durante un período de tiempo suficiente para producir una lámina de material termoplástico plastificado reversiblemente, esta lámina de material termoplástico plastificado está impregnada de gas plastificante y tiene un segundo nivel de cristalinidad en masa que es mayor que el primer nivel de cristalinidad en masa; (2) desorción 42 por lo menos de algo del gas plastificante de la lámina de material termoplástico plastificado; (3) calentamiento y estirado mecánico 44 de la lámina de material termoplástico plastificado para iniciar con ello el espumado, la etapa de calentamiento y estirado mecánico 44 tienen lugar transfiriendo una cantidad seleccionada de energía calorífica desde una fuente de calor suficiente para producir una lámina de material termoplástico espumado, la lámina de material termoplástico espumado tiene un tercer nivel de cristalinidad en masa que es mayor que los niveles primero y segundo de cristalinidad en masa; y (4) termoconformando 46 la lámina de material termoplástico espumado en un termoconformador para producir el artículo manufacturado conformado de polímero espumado multicapa (véase, por ejemplo, Figura 2), el artículo manufacturado de polímero espumado multicapa tiene un cuarto nivel de cristalinidad en masa que es mayor o igual que los niveles de cristalinidad en masa primero, segundo y tercero. El método puede comprender también la etapa de curado 48 por calor del artículo manufacturado de polímero espumado multicapa ya conformado mientras está en el termoconformador, para aumentar con ello la cristalinidad en masa del artículo manufacturado de polímero espumado multicapa conformado hasta un quinto nivel de cristalinidad en masa, donde el quinto nivel de cristalinidad en masa es mayor que los niveles de cristalinidad en masa primero, segundo, tercero y cuarto. En una realización alternativa, la etapa de termoconformado se puede sustituir por una etapa de conformado (como, por ejemplo, conformado con rodillos o doblado mecánico sin calor añadido, como apreciarán los experimentados en el campo).

Sin recomendar necesariamente ninguna teoría científica, se cree que la formación de las capas discretas asociadas a cada una de las realizaciones antedichas es el resultado de una combinación de (1) un gradiente de cristalinidad, (2) un gradiente en la concentración de gas plastificante, y (3) un gradiente de temperatura, los tres formados a través del grosor de la lámina de material termoplástico durante el procesado. Así, y con referencia a las Figuras 5A-E (figuras que ilustran los perfiles hipotéticos de cristalinidad, concentración de gas, y temperatura a través de una lámina de material termoplástico), se puede racionalizar la formación de capas discretas de la siguiente manera. Primero, y como se muestra en la Figura 5A, hay una lámina de material termoplástico 50 que tiene un perfil inicial uniforme y casi cero de la concentración de gas plastificante 52, y un perfil inicial y uniforme de la cristalinidad en masa 54 (por ejemplo, 9% de cristalinidad) (también se ilustra el perfil de la concentración umbral de gas 56 necesaria para inducir un cambio en la cristalinidad de la lámina de material termoplástico 50). Segundo, y como muestra la Figura 5B, la lámina de material termoplástico 50 está expuesta al gas plastificante bajo presión durante un período de tiempo (o sea, la etapa de absorción) para formar por ello un segundo perfil de concentración de gas plastificante 52' que es sustancialmente mayor que el perfil inicial y casi cero de concentración de gas plastificante 52 (con una concentración mínima de gas en el eje central). Como resultado, y debido a que el segundo perfil de concentración de gas plastificante 52' alcanza un nivel que está por encima del perfil umbral de concentración de gas 56 en las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico 50, el nivel inicial de cristalinidad 54 aumenta bruscamente hasta un segundo nivel de cristalinidad 54' en las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico 50. Tercero, y como muestra la Figura 5C, la lámina de material termoplástico 50 se vuelve a las condiciones ambientales durante un período de tiempo U por lo que se permite que se desorba algo del gas plastificante (o sea, etapa de desorción) desde las porciones exteriores de la lámina de material termoplástico 50 y se forme un tercer perfil de concentración del gas plastificante 52". Cuarto, la lámina de material termoplástico 50 se calienta durante un período de tiempo U, para iniciar con ella la espumación y formar un perfil de temperatura no uniforme 58 a través de la lámina de material termoplástico 50 (con una temperatura mínima en el eje central). Finalmente, la lámina de material termoplástico 50 se conforma/termoconforma aumentando así aun más el nivel de cristalinidad en masa (no mostrado). Se cree que la formación de la capa discreta en la lámina de material termoplástico 50 (véase, p.ej., la Figura 5E) es el resultado de la interacción entre estos perfiles de cristalinidad, concentración de gas y temperatura.

En otro aspecto, la presente invención está también dirigida a una estructura de plástico espumado multicapa que tenga propiedades físicas (como, por ejemplo, resistencia y rigidez) graduales (o sea con un gradiente de las mismas) a través de su sección. A este respecto, se ha descubierto que puede crearse una estructura de plástico espumado multicapa que optimice la rigidez estructural, la resistencia al curvado y la resistencia mecánica para una cantidad dada de plástico. Las múltiples capas de tal estructura multicapa pueden incluir: (1) pieles de material sólido en cada superficie; (2) capas de alta densidad con celdillas cerradas inmediatamente adyacentes a cada capa de piel; y (3) capas de espuma de densidad más baja o constante (celdillas abiertas o cerradas, y con un tamaño promedio de las celdillas variable o constante) progresando hacia el centro de la estructura multicapa. En general, la densidad en el núcleo interior no necesita ser mayor que la necesaria para soportar los máximos esfuerzos cortantes inducidos en el eje neutro (de la sección transversal bajo una carga de flexión). Creando capas de celdillas que tengan la espuma de mayor densidad adyacente a las capas superficiales de piel, el momento de inercia de la sección transversal puede aumentarse sobre la espuma (con un núcleo uniforme de espuma de la misma densidad promedio). Este momento aumentado da como resultado mayor resistencia al curvado, mayor rigidez a la flexión, y una mayor resistencia al doblado para una densidad promedio dada. Además, la rigidez efectiva del material (módulo de flexión) aumenta al aumentar la densidad.

La rigidez a la flexión, definida como el producto del módulo de flexión (E) por el momento de inercia (I), permite la comparación de diferentes materiales y geometrías respecto a su resistencia al curvado. Por superposición, la

rigidez a la flexión de espumas multicapa es $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$ Dado que I_n aumenta cuanto más lejos está la capa del

centroide de la sección transversal, el máximo valor de $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$ tiene lugar cuando E_n es el mayor para la misma capa para la cual I_n es el mayor (o sea, la capa más externa). El segundo mayor E_n estará emparejado con la siguiente capa interior, y así sucesivamente. Este patrón de capas de espuma generalmente permite la máxima eficiencia del material bajo cargas de flexión.

También puede expresarse una relación similar entre las cargas de doblado (la rotura por doblado depende también

de E y de la geometría de la estructura). La carga de doblado, definida como $P_{cr} \prod 3 \frac{EI}{L^2}$ aumenta con E y con I. Esta carga mínima de doblado puede determinarse por la capacidad de la estructura para resistir la curvatura causada por cualquier ligera desalineación del eje central de la estructura respecto a la carga aplicada. Por

superposición, puede hacerse el mismo argumento ya que P_{cr} varía como $\sum_1^n (E_n \cdot I_n)$. Así, para la máxima

eficiencia del material en cargas de doblado, la densidad de la espuma en cada capa debe seguir el mismo patrón que se ha descrito previamente para las cargas de flexión.

Otro punto respecto al aumento de la rigidez por encima de la de las espumas convencionales es que las celdillas cerradas, en general, no pierden su módulo de flexión tan rápidamente como las espumas de celdillas abiertas, ya que la densidad de la espuma es reducida. Se cree que esto es debido al gas atrapado en el interior de las celdillas. Así, la rigidez no se reduce, en general, tan rápidamente con la reducción de la densidad como en las espumas de celdillas abiertas. También, en espumas de piel delgada sometidas a cargas de flexión o doblado, para una máxima efectividad, la espuma debajo de la piel debe ser preferiblemente de suficiente resistencia para mantener alineada la piel sin permitir que la piel se separe del núcleo o que se doble hacia dentro de forma que comprima el núcleo de espuma. La densidad mínima de la capa para cumplir este requerimiento de resistencia puede variar también según el espesor de la piel.

Se puede encontrar otra ventaja para las espumas integradas, en la que la(s) capa(s) más externa(s) puede(n) ser de cualquier material (por ejemplo, chapa metálica o un polímero sólido de módulo más elevado) pegada(s), fundida(s) o unida(s) mecánicamente a una lámina de espuma de polímero ordinario de una sola densidad. En este caso, la resistencia de la unión entre la espuma y la capa más externa puede ser con frecuencia el factor limitativo. La eficiencia en el uso del material dicta el uso de espuma de densidad más baja, aunque para mayores resistencias de unión sea necesario usar espumas de densidad más alta o incluso espumas con piel sólida. Así, la ventaja de usar múltiples espumas multicapa con un núcleo celular entre dos pieles es que la densidad y la resistencia pueden ser elevadas en la línea de encuentro mientras se van reduciendo hacia la línea central.

Del uso de espumas monolíticas con piel integral sólida como núcleo de una construcción integrada resultan las ventajas siguientes: (1) superficie plana disponible mucho mayor para usar una capa delgada de adhesivo (muchos adhesivos son más fuertes cuando se aplican en capas delgadas); (2) si la capa exterior de núcleo de espuma no es sólido sino de celdillas pequeñas cerradas (menos de 100 micras), pueden resultar ahorros sustanciales en comparación con las celdillas de tamaño convencional debido al uso reducido de adhesivo (la alternativa, usar más adhesivo para llenar las celdillas abiertas sobre la superficie o las mayores irregularidades en la superficie debido al mayor tamaño de las celdillas, necesita más adhesivo, lo que añade peso y coste); (3) una superficie muy aumentada para la unión por fusión de una piel de polímero sólido a la espuma cuando la capa exterior del núcleo de espuma es un polímero sólido no espumado (las uniones pueden estar basadas en disolventes o fundidas por fricción, calor inducido u otros medios – de hecho, muchas uniones por fusión son impracticables con espumas de baja densidad); y (4) para pieles sólidas unidas mecánicamente como las uniones por costura, tener una piel de alta densidad o incluso integral para la fijación mientras se tienen capas interiores monolíticas de menor densidad tiende a crear una mayor resistencia en la unión con un peso total inferior del material (la resistencia al cizallamiento de cada elemento de unión es, en general, muchas veces mayor en un sólido que en una espuma de densidad media). En el caso de objetos de espuma termoconformados, se entiende el procedimiento de termoconformado de doble o triple lámina. Típicamente, las pieles superior e inferior están parcialmente fusionadas en el núcleo de espuma debido al calor y a la presión del termoconformado.

Las ventajas de las estructuras de espuma con gradiente pueden conseguirse para objetos de polímeros espumados en estado sólido fabricados a partir de materia prima en forma de rollos, láminas, artículos sólidos termoconformados (por ejemplo, conos de altavoz), así como para formas sólidas moldeadas por compresión. El proceso de espumado en objetos de polímeros saturados en estado sólido puede llevarse a cabo de diversas maneras, incluyendo el espumado en baño líquido calentado, espumado en horno con aire caliente, espumado en horno de infrarrojos, espumado en una instalación de moldeo por compresión o espumado en moldes de termoconformado. Para aprovechar las ventajas antedichas, el grosor del objeto polimérico que se va a procesar es con preferencia sustancialmente menor que las otras dimensiones. En el caso de un objeto en forma de varilla, el diámetro es con preferencia sustancialmente menor que la longitud del objeto polimérico a procesar.

Con fines de ilustración y no de limitación, los siguientes ejemplos describen más específicamente ejemplos de las etapas de fabricación y de resultados experimentales reales asociados con la fabricación de objetos y artículos manufacturados con polímeros espumados multicapa, de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 1

Una sección circular de 3,8 cm de diámetro se troqueló de una lámina de 0,107 cm de grosor de PET reciclado (RPET) adquirido de LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). El polímero se envolvió en papel y se colocó en un recipiente a presión (-21 °C) a 5,0 MPa durante 72 horas para que absorbiese el dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se trasladó a un congelador (-0°C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. El polímero se retiró y se dejó a temperatura ambiente (-20°C) durante una hora para continuar la desorción. Después se calentó el polímero (~100°C) en un baño de silicona durante 30 segundos para iniciar la espumación. La Figura 1 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal del centro de la sección circular del polímero termoconformado fabricado por el procedimiento anterior.

EJEMPLO 2

Una sección circular de 3,8 cm de diámetro se troqueló de una lámina de 0,107 cm de grosor de PET reciclado (RPET) adquirido de LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). El polímero se envolvió en papel y se colocó en un recipiente a presión (~21 °C) a 5,0 MPa durante 36 horas para que absorbiese el dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se trasladó a un congelador (-0°C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. El polímero se retiró y se dejó a temperatura ambiente (-20°C) durante una hora para continuar la desorción. Después se calentó el polímero (~100°C) en un baño de silicona durante 30 segundos para iniciar la espumación. La Figura 7 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal del centro de la sección circular del polímero termoconformado fabricado por el procedimiento anterior.

EJEMPLO 3

Una sección rectangular de 10 x 15 cm de polímero se cortó de una lámina de 0,107 cm de grosor de PET reciclado (RPET) adquirido de LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). El polímero se envolvió en papel y se colocó en un recipiente a presión (-21 °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para que absorbiese el dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se trasladó a un congelador (-0°C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. El polímero se retiró y se dejó a temperatura ambiente (-20°C) durante una hora para continuar la desorción. Después se colocó el polímero en el bastidor de sujeción de un termoconformador en el cual el polímero se calentó (~110°C) usando calor infrarrojo durante 8 segundos a la vez que se estiraba para iniciar la espumación. La Figura 8 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal de la porción central de una sección rectangular de polímero termoconformado fabricado por el procedimiento anterior.

EJEMPLO 4

Una sección rectangular de 10 x 15 cm de polímero se cortó de una lámina de 0,107 cm de grosor de PET reciclado (RPET) adquirido de LaVergne (The LaVergne Group, Canadá). El polímero se envolvió en papel y se colocó en un recipiente a presión (-21 °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para que absorbiese el dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se trasladó a un congelador (-0°C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. El polímero se retiró y se dejó a temperatura ambiente (-20°C) durante una hora para continuar la desorción. Después se colocó el polímero en el bastidor de sujeción de un termoconformador en el cual el polímero se calentó (~110°C) usando calor infrarrojo durante 16 segundos a la vez que se estiraba para iniciar la espumación. La Figura 9 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal de la porción central de una sección rectangular de polímero termoconformado fabricado por el procedimiento anterior.

EJEMPLO 5

Una sección cuadrada de 23 x 23 cm de polímero se cortó de una lámina de 0,107 cm de grosor de PET reciclado (RPET) adquirido de LaVergne (The LaVergne Group, Canadá) (material en rollo P3000 RPET de 0,042"). El polímero se envolvió en papel y se colocó en un recipiente a presión (~21 °C) a 5,0 MPa durante 49 horas para que absorbiese el dióxido de carbono. Después de la absorción, el polímero se trasladó a un congelador (-0°C) durante 24 horas para permitir la desorción del dióxido de carbono. El polímero se retiró y se dejó a temperatura ambiente (-20°C) durante una hora para continuar la desorción. Después se colocó el polímero en el bastidor de sujeción de un termoconformador en el cual el polímero se calentó (~110°C) usando calor infrarrojo durante 12 segundos a la vez que se estiraba para iniciar la espumación. El polímero se termoconformó después en forma de taza usando un punzón convexo de aluminio (~32°C) para ayudar a embutir el polímero en el molde hembra (~155°C). Se usó presión de aire para forzar el polímero hasta la forma final de la taza. La Figura 2 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal de la porción de la base de la taza termoconformada fabricada por el procedimiento anterior. La Figura 10 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal de la porción media de la taza termoconformada fabricada por el procedimiento anterior. La Figura 11 es una microfotografía por barrido electrónico que muestra una vista parcial en sección transversal de la porción superior de la taza termoconformada fabricada por el procedimiento anterior.

EJEMPLO 6

Para validar los conceptos asociados con el aspecto de la gradación (o sea, un gradiente) de las propiedades físicas de la invención, los inventores analizaron espumas de muestra que tenían microestructuras similares a las mostradas en las Figuras 1 y 2. Se midió el módulo de flexión de cada muestra usando el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) según la norma ASTM D790. Los grosores de la piel se midieron por microscopía electrónica de barrido, tomando el promedio de 8 a 12 mediciones en diversos puntos. El módulo de flexión medido fue una combinación o módulo "aparente" del núcleo celular combinado con la piel sólida. Dado que los resultados del DMA daban los módulos combinados, se calculó la Rigidez Relativa Combinada de la Espuma usando el módulo combinado multiplicado por el momento de inercia combinado de toda la sección (como si la piel y el núcleo fueran homogéneos). La Rigidez Relativa Calculada suponía que el núcleo de espuma era homogéneo (aunque no lo fuera), y el módulo se calculó con la fórmula de Ashby y Gibson para espumas de celdillas cerradas con $\emptyset = 0,6$. La

ES 2 379 412 T3

rigidez de las capas de piel se calculó como el módulo medido del polímero base multiplicado por el momento de inercia geométrico de la capa de piel. La rigidez hipotética del núcleo se sumó a la rigidez calculada de la piel para obtener una rigidez combinada. La rigidez relativa real medida de la espuma fue, en todos los casos, mayor que la calculada con las anteriores suposiciones. La tabla siguiente resume los resultados de los ensayos.

5

Grosor del sólido inicial pulgadas	Espuma - Grosor Relativo	Piel - Grosor	Densidad media relativa de la espuma	Rigidez relativa real medida de la espuma	Rigidez relativa calculada según Ashby y Gibson
0.042 – A	186%	0,0004	19%	108,9%	72,5%
0.042 – B	179%	0,0006	22%	105,0%	84,4%
0.042 – C	188%	0,0006	19%	115,9%	87,9%
0.042 – C	174%	0,0004	23%	95,5%	74,2%
0.025	208%	0,0003	16%	106,7%	88,39%

Aunque la presente invención ha sido descrita en el contexto de las realizaciones aquí ilustradas y descritas, la invención puede materializarse de otras maneras específicas o con otras formas específicas sin separarse de su espíritu o características esenciales. Por lo tanto, las realizaciones descritas deben considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas. El alcance de la invención está, por lo tanto, indicado por las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior, y todos los cambios que vienen dentro del significado y del rango de equivalencia de las reivindicaciones deben estar abarcados por el alcance.

10

REIVINDICACIONES

1. Un artículo manufacturado (10) de polímero espumado multicapa, que comprende: una lámina de material termoplástico multicapa no laminado, la lámina de material termoplástico multicapa tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas (1, 1') que forman sándwich con una pluralidad de capas interiores discretas espumadas, en la cual las dos capas exteriores (1, 1') y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están integradas entre sí, en la cual la pluralidad de capas interiores espumadas discretas incluye dos segundas capas interiores espumadas (2, 2') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las dos capas externas de piel y una tercera capa interior espumada (3) colocada inmediatamente adyacente e interpuesta entre las segundas capas internas espumadas (2, 2').
2. Un artículo manufacturado (20) de polímero espumado multicapa, que comprende: una lámina de material termoplástico multicapa no laminado, la lámina de material termoplástico multicapa tiene una primera y una segunda capas exteriores discretas (1, 1') que forman sándwich con una pluralidad de capas interiores discretas espumadas, en la cual las dos capas exteriores (1, 1') y la pluralidad de capas interiores espumadas discretas están integradas entre sí, en la cual la pluralidad de capas interiores espumadas discretas incluye dos segundas capas interiores espumadas (2, 2') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las dos capas externas de piel (1, 1'), incluye dos terceras capas interiores espumadas (3, 3') sustancialmente idénticas colocadas inmediatamente adyacentes a las segundas capas interiores espumadas (2, 2') y una cuarta capa central espumada (4) interior adyacente e interpuesta entre las terceras capas interiores espumadas (3, 3').
3. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el material termoplástico es un polímero semicristalino.
4. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación en el que el polímero semi-cristalino se elige de un grupo consistente en PET (politereftalato de etileno), PEEK (poliéter-éter-cetona), PEN (polinaftalato de etileno), PBT (politereftalato de butileno), PMMA (poli-metacrilato de metilo), PLA (polilactida), ácido poli-hidroxiílico (PHA), uretano termoplástico (TPU), y mezclas de ellos.
5. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 3 en el cual el polímero semicristalino es el PET (politereftalato de etileno) y las dos capas exteriores (1, 1') son capas de piel no espumadas que tienen la superficie exterior lisa.
6. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 1 ó 2 en la que cada pluralidad de las capas discretas espumadas interiores (2, 2', 3, 3', 4) es microcelular.
7. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 1 ó 2 en el que las segundas capas interiores espumadas (2, 2') incluyen, cada una, una primera pluralidad de celdillas cerradas, en la que la primera pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de la celdilla entre unas 5 y unas 10 micras).
8. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 1 ó 2 en el que las terceras capas interiores espumadas (3, 3') incluyen, cada una, una segunda pluralidad de celdillas cerradas, en la que la segunda pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de la celdilla entre unas 30 y unas 50 micras).
9. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 2 en el que la cuarta capa interior espumada (4) incluye una tercera pluralidad de celdillas cerradas, en la que la tercera pluralidad de celdillas cerradas tiene un diámetro medio de la celdilla de entre unas 20 y unas 40 micras).
10. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 1 ó 2 en el que la lámina de material termoplástico no es plana.
11. El artículo manufacturado (10, 20) de polímero espumado multicapa según la reivindicación 1 ó 2 en el que la densidad y la rigidez de la lámina de material termoplástico multicapa tienen un gradiente a través de la lámina, de forma que las capas más externas de la pluralidad de capas discretas interiores espumadas tiene la mayor densidad y rigidez de la pluralidad de capas discretas interiores espumadas.

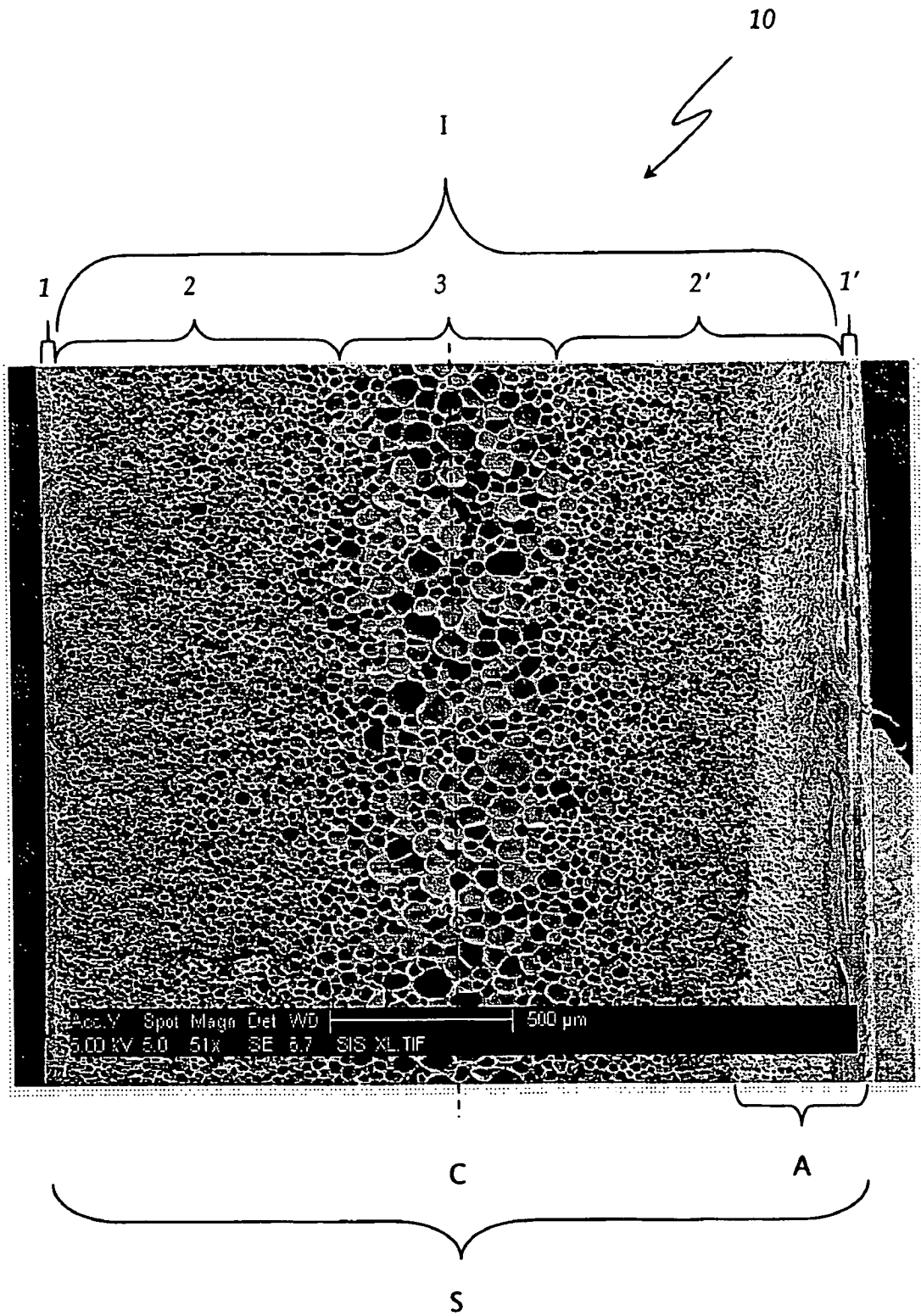


Fig 1

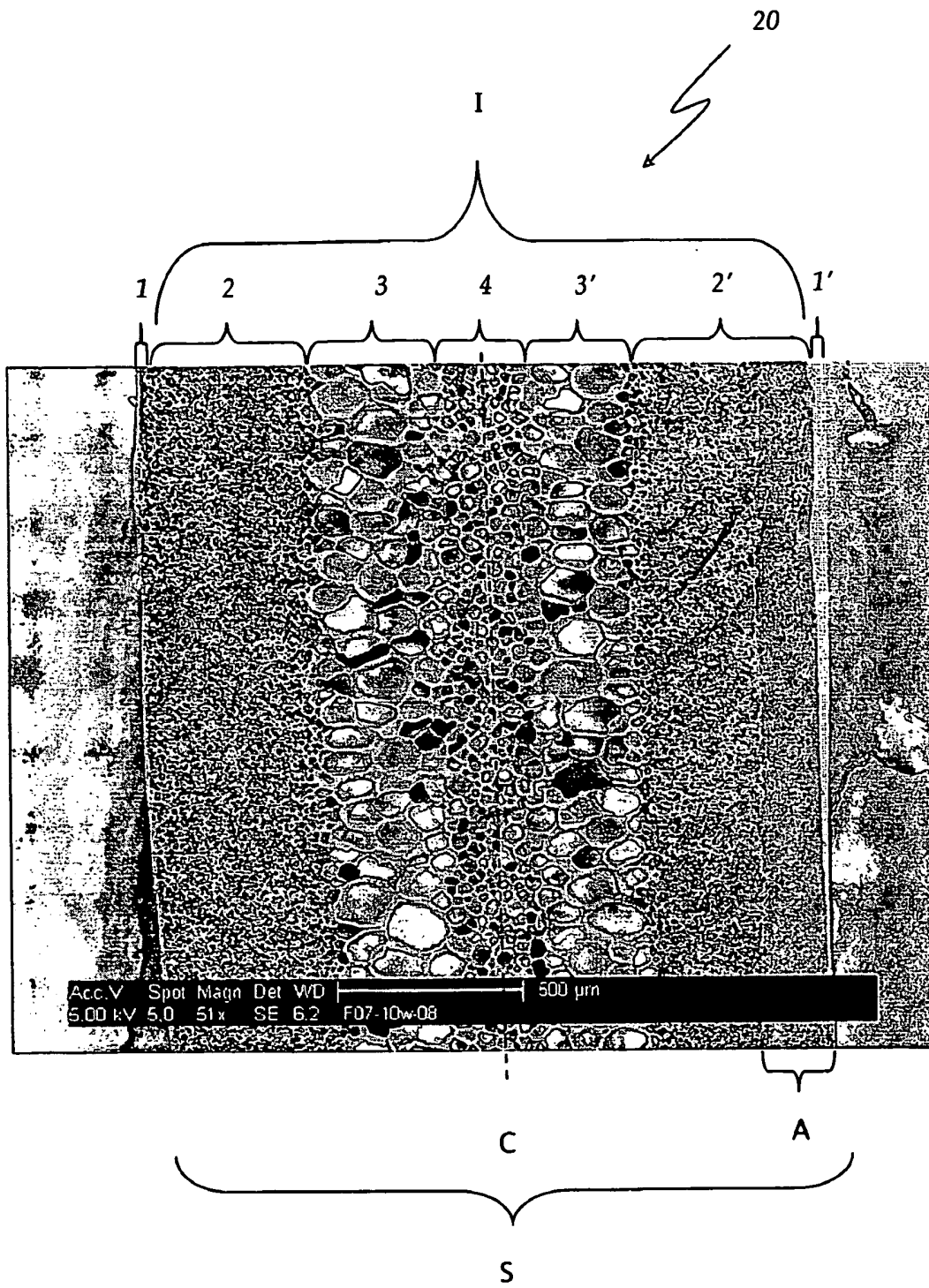


Fig 2

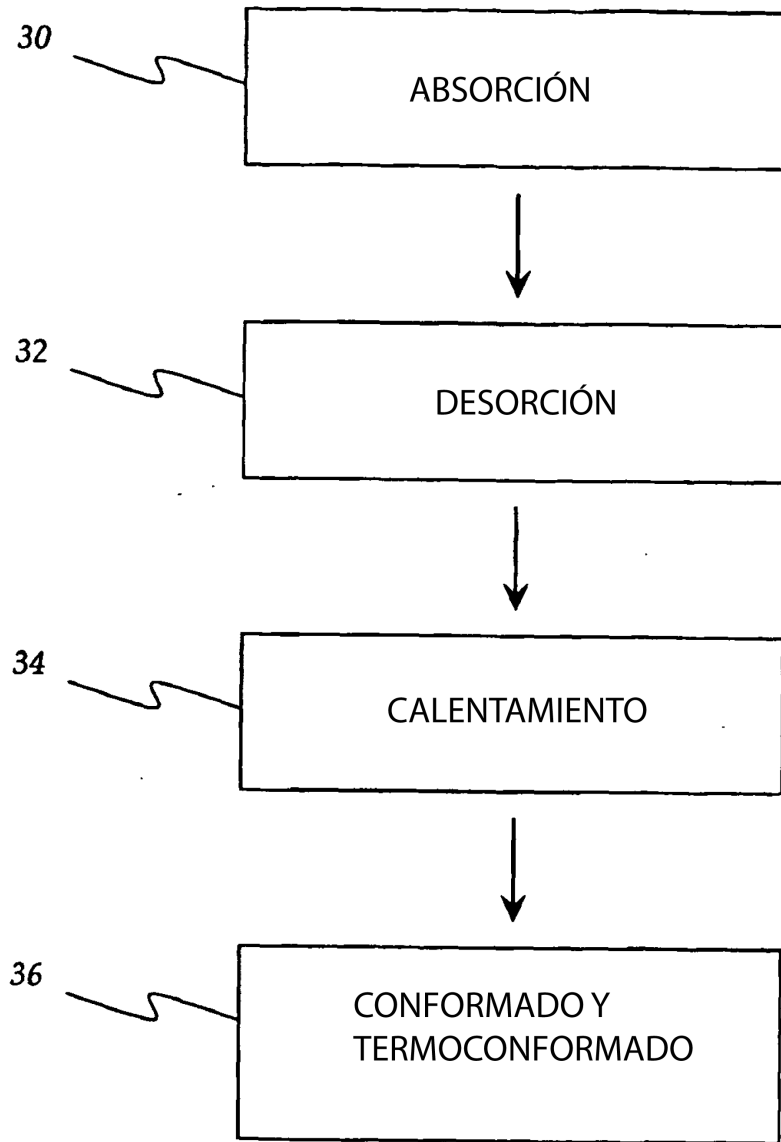


Fig 3

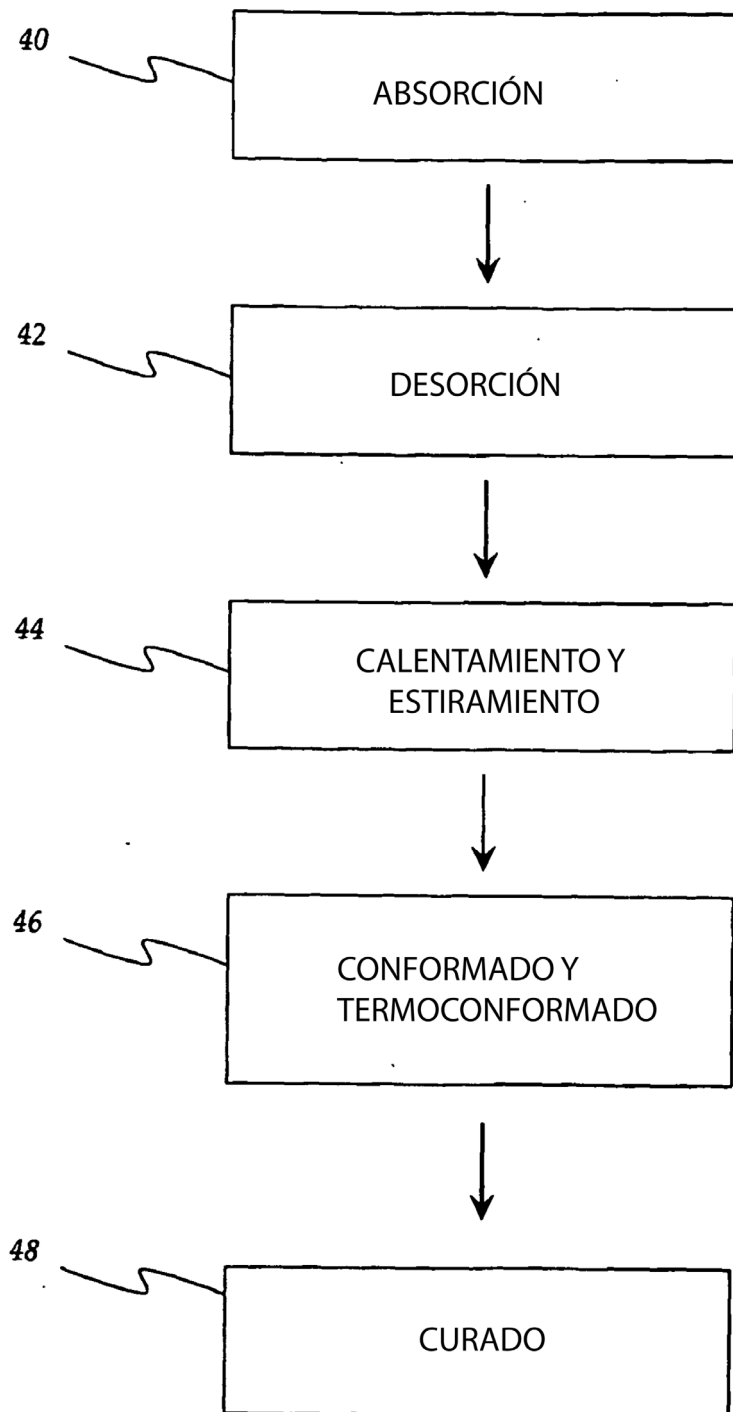


Fig 4

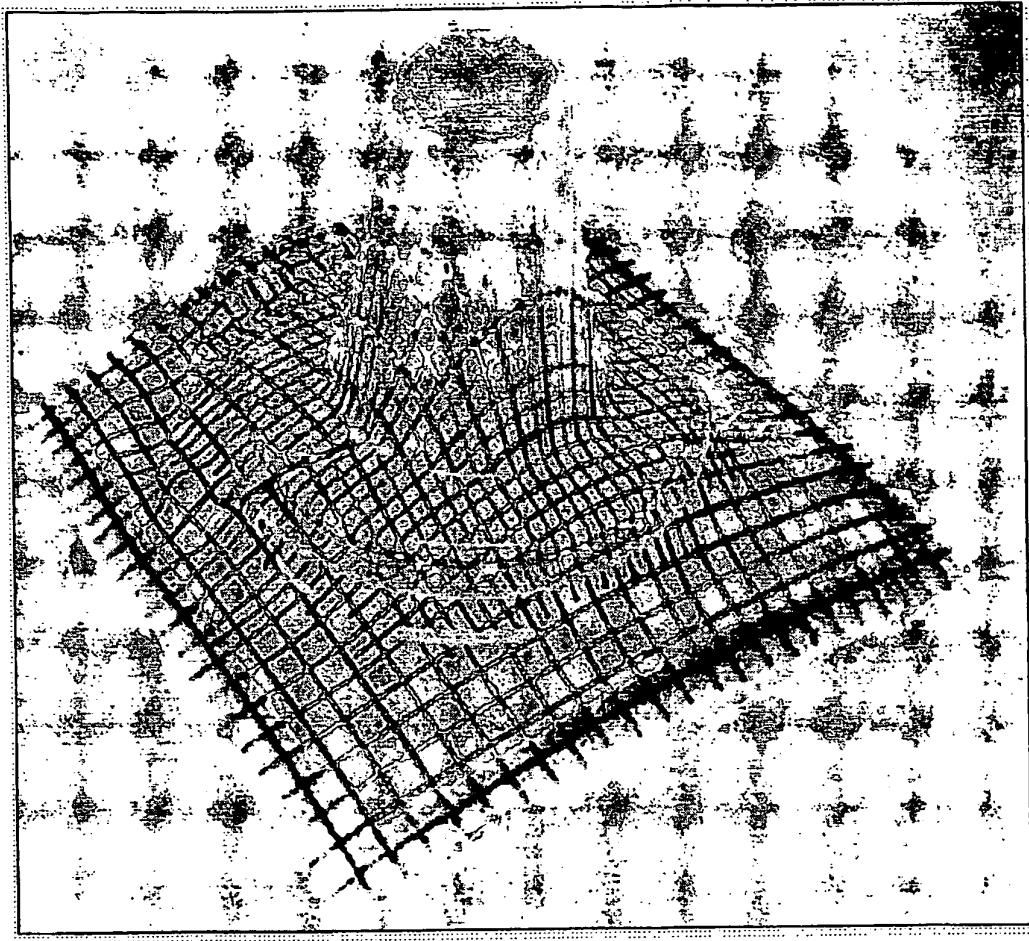


Fig 5

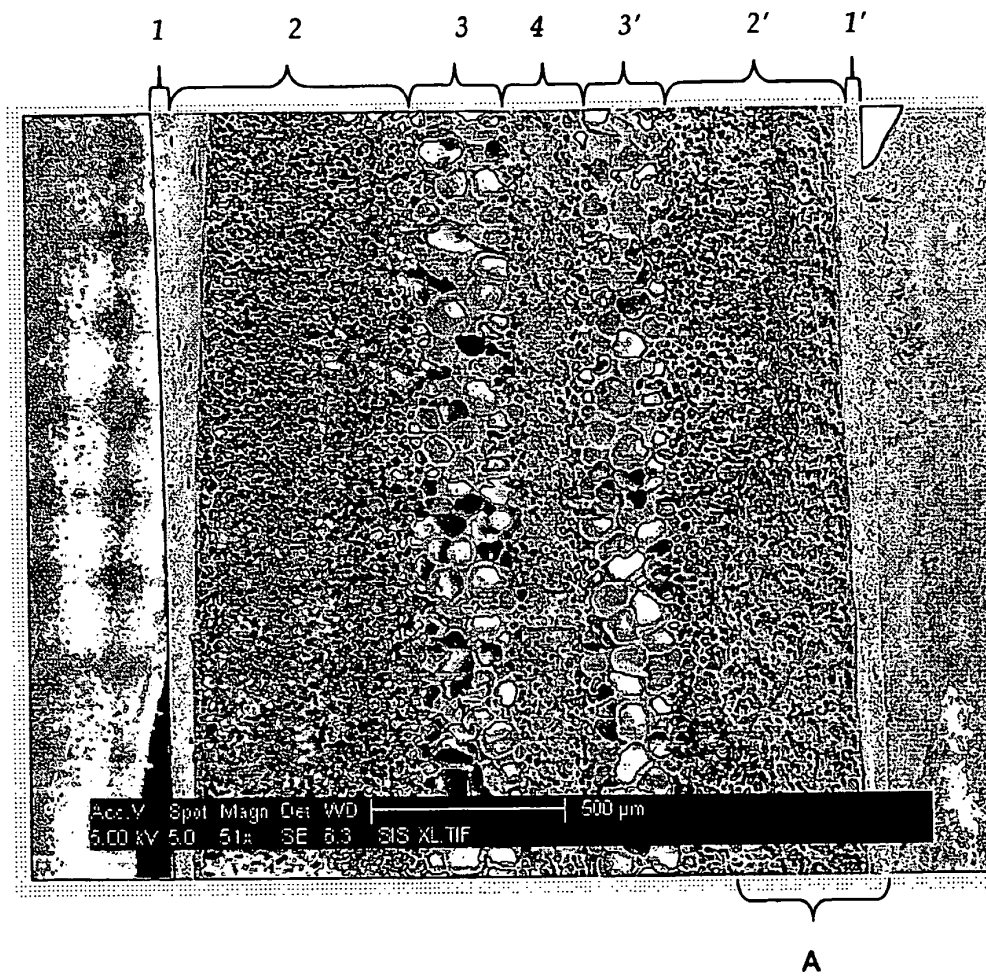


Fig 6

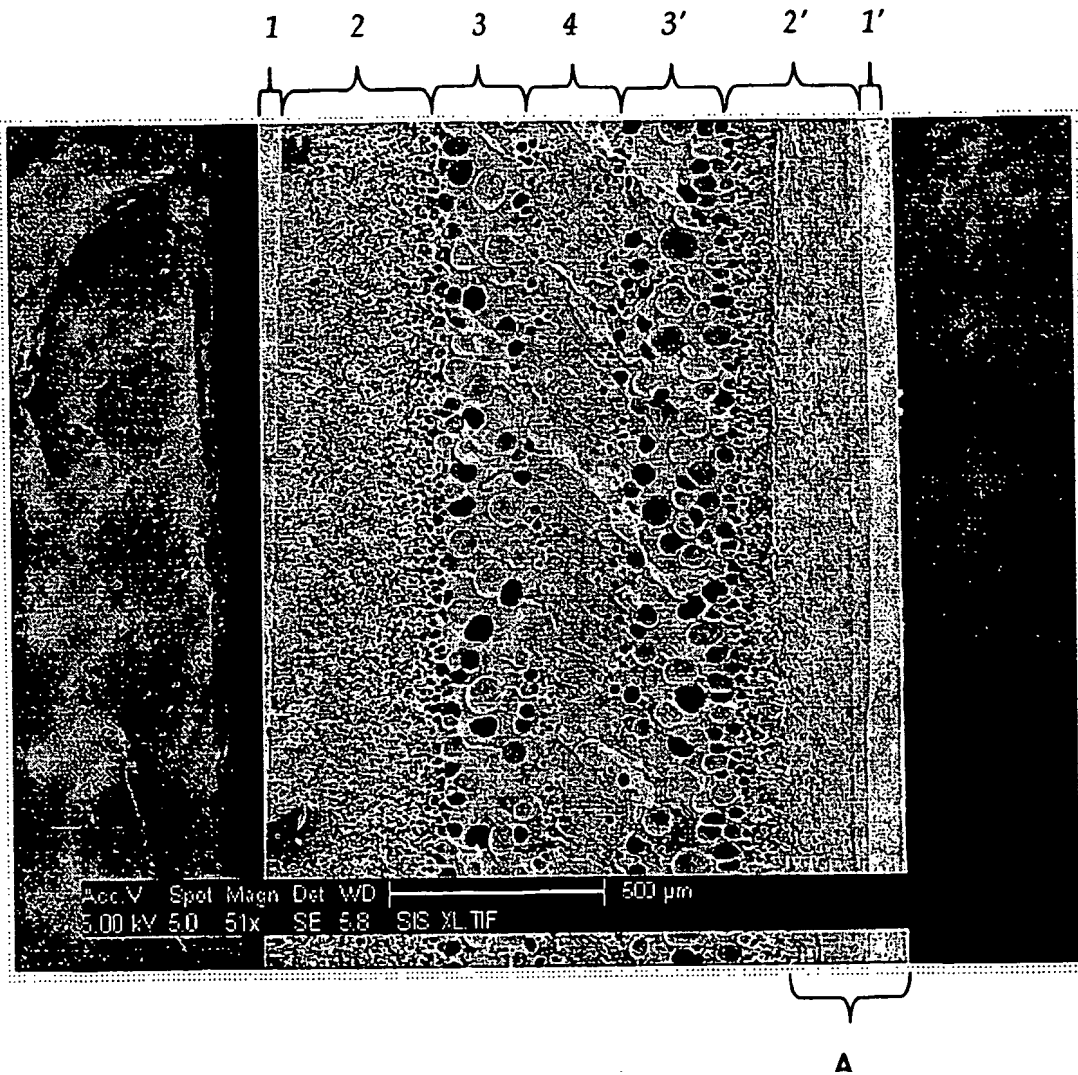


Fig 7

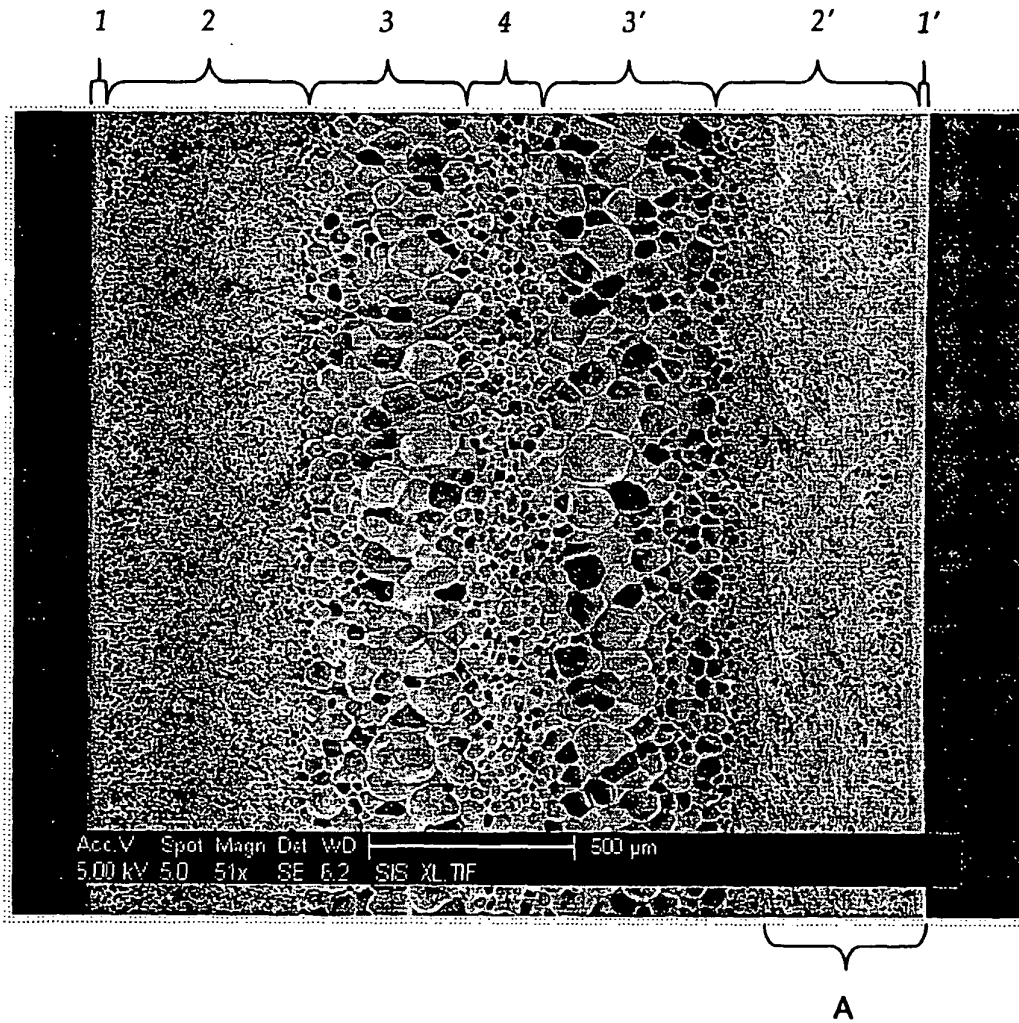


Fig 8

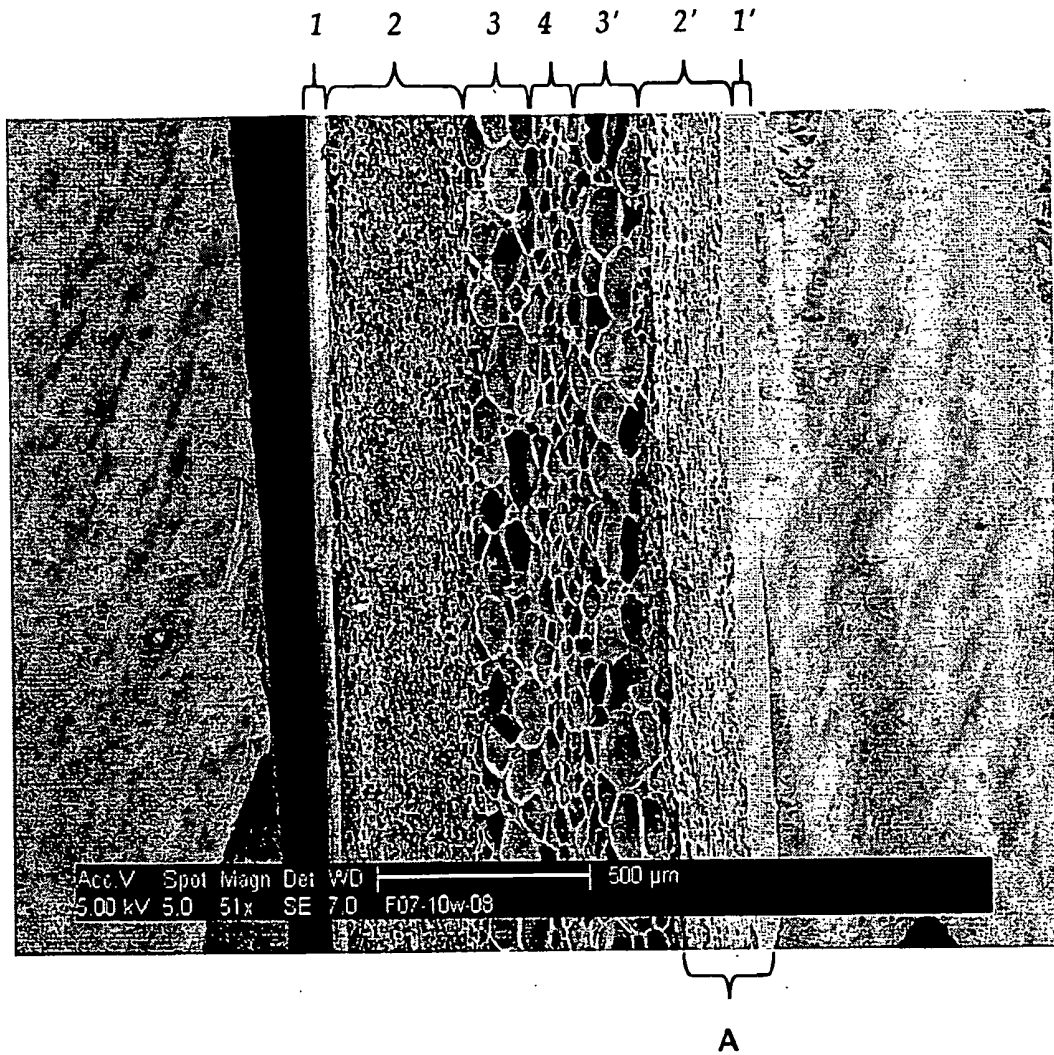


Fig 9

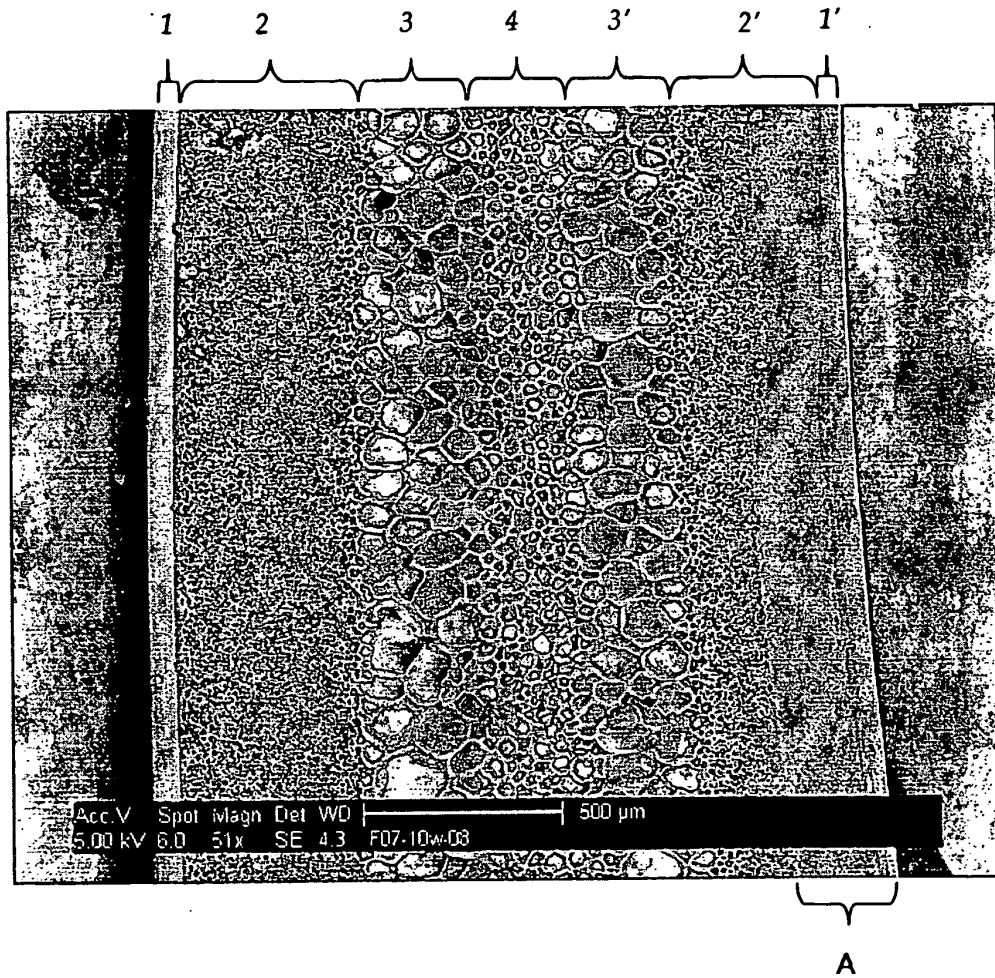


Fig 10