



374704

374704

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>5</u>

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

---

---

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

HEINZ HUNSDIECKER

doctor de nacionalidad alemana, domiciliado en Donauweg 27, Junkersdorf Krs., Köln, Alemania, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS"

=====

Fuente de información: Solicitud de patente en Alemania nº 1.035.359 de fecha 17 octubre 1956.



374704

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido que pueden fabricarse artículos nacados o con brillo pérleo a partir de resinas sintéticas mezclando cristales con un pigmento muy pequeño en forma de laminillas de alto índice de refracción. Se utilizan para esto

- 5. cristales de guanina y también de compuestos inorgánicos, como por ejemplo cloruro de mercurio (I), fosfato ácido de plomo, oxiclорuro de bismuto. Se ha propuesto además generar en los plásticos, en lugar de estos cristales microscópicos pequeñas inclusiones de gas, que entonces hicieran la función
- 10. de los pigmentos en forma de laminillas. Sin embargo, este procedimiento no ha encontrado ninguna aceptación en la técnica y ello ha sido probablemente porque las pequeñas burbujas microscópicas adoptan predominantemente la estructura de esfera de modo que no puede producirse una reflexión especular. También debe considerarse que la obtención de estas inclusiones gaseosas microscópicas tiene lugar en la masa todavía plástica, por lo tanto antes de que el plástico haya adoptado su estructura final en forma de láminas, barras u otros
- 15. artículos terminados. - - - - -
- 20.

- 25. La invención describe aquí un procedimiento que a diferencia de los métodos anteriormente descritos en los plásticos de poliéster permite obtener inclusiones gaseosas con efectos ópticos especiales. Por este nuevo procedimiento no se forma ninguna burbuja gaseosa microscópica de estructura aproximada a la esférica sino que se forman en la masa gran-

374704



des bolsas de gas en forma de lentejas o muy lisas. Las inclusiones tienen unas dimensiones aproximadas de entre 1 y 5 mm o superiores. Son tan lisas que ocasionalmente se observa la aparición de colores de interferencia. Se encontró sorprendentemente que para la obtención de tales inclusiones los gases han de generarse sólo en cuerpos moldeados casi terminados producidos de poliéster, por lo tanto de poliéster casi completamente endurecido, y todavía mejor en cuerpos moldeados terminados. Probablemente para la formación de estas burbujas gaseosas de forma lisa es decisiva la estructura interna del poliéster endurecido. - - - - -

5.

10.

En general se procede de manera que el poliéster o mejor la mezcla comercial de poliéster y derivados vinílicos, como estireno o éster metacrílico, coloreada o no coloreada, se endurece a temperaturas que no destruyen los aditivos añadidos para la generación del gas. Finalmente se calienta la masa endurecida de poliéster terminada a temperatura más alta o se la somete a influencias no presentes anteriormente, como radiación ultravioleta o ultrarroja de manera que los aditivos se destruyen entonces con desprendimiento de gas con lo que se originan las grandes burbujas gaseosas en forma de lentejas o láminas con alto poder de reflexión mencionadas anteriormente. El producto terminado produce entonces la impresión de tener mezclados con él grandes cristales o una tela metálica. - - - - -

15.

20.

25.

En la elección de substancias apropiadas existen diversas posibilidades. Se pueden escoger compuestos térmicamente inestables que se mezclan con la resina de poliéster en una cantidad apropiada y que no sufren ninguna descomposición con desprendimiento gaseoso a temperatura corriente

30.

374704 -9 B13.1



- de tratamiento o polimerización, pero que después en las masas endurecidas, por lo tanto en planchas, botones, artículos terminados, etc. calentando a una temperatura más alta, liberan gases de una manera extensiva. A esta clase de cuerpos pertenecen, por ejemplo, el ácido malónico o sus ésteres ácidos, el ácido acetoacético, el ácido acetondicarboxílico o sus ésteres ácidos, amidas y también muchos azoderivados alifáticos. Es decisivo aquí que la liberación del gas ocurra bajo condiciones y/o a temperaturas, que no causen ni ningún
5. daño ni coloración excesiva del plástico. Sin embargo pueden utilizarse también mezclas de sustancias, que a temperatura más alta o bajo otras condiciones apropiadas reaccionen y liberen gases. Puede mencionarse aquí por ejemplo la mezcla de
10. ácidos, especialmente de ácidos orgánicos y carbonatos, además ésteres diazoacéticos en presencia de ácidos. Finalmente puede pensarse en depositar los compuestos a las mezclas de reacción por adsorción o enlace químico sobre las superficies de sustancias apropiadas añadidas al plástico como pigmentos, colorantes, etcétera. Dichas sustancias, como por ejemplo
15. el dióxido de titanio o el ácido silícico en forma finamente dividida, pueden iniciar el desprendimiento de las burbujas gaseosas de manera que bajo estas condiciones aparecen dentro de la masa muchas bolsas gaseosas. Como ejemplo para un enlace químico sobre una superficie de un cristal puede mencionarse una mezcla de ácidos orgánicos con un carbonato básico
20. de plomo, que si es necesario se coloca en forma finamente cristalina para aumentar la eficacia. Este carbonato básico de plomo tiene una estructura laminar y muestra ya por si sólo un brillo nacarado notable. Por la adición de ácido se libera una parte del ácido carbónico del carbonato con formación de la estructura de burbujas deseada. Sin embargo hay
25. también ácidos azocarboxílicos que pueden fijarse por medio
- 30.

374704

-9 0



de su grupo carboxilo al carbonato básico de plomo o a otro producto, para descomponerse después con desprendimiento de ácido carbónico o también con liberación de nitrógeno al calentar. - - - - -

5. Evidentemente ha de tenerse en cuenta que los gases que se forman en el interior del plástico no entren en reacción con el mismo o lo hagan sólo de manera insignificante, lo que en el caso del nitrógeno, oxígeno o ácido carbónico puede suponerse siempre de antemano. - - - - -

10. Se han obtenido ya espumas plásticas por adición de sustancias apropiadas que desprenden gas o vapor. Este proceso conocido en numerosas formas de ejecución sirve sin embargo para la obtención de masas porosas ligeras, por lo tanto espumas, materias aislantes, etcétera. En el procedimiento de la invención no se ha pensado en esto. El desprendimiento gaseoso ha de mantenerse en los límites que excluyan un incremento notable del volumen del cuerpo plástico. Además el objetivo del proceso no es fundamentalmente la formación de espuma sólida sino que sirve exclusivamente para la obtención de efectos ópticos. - - - - -

25. Se encontró que pueden obtenerse cuerpos moldeados especialmente decorativos, si se intenta la descomposición del medio formador de gases mediante el empleo de una temperatura elevada antes del endurecimiento completo de la resina de manera que la temperatura necesaria para la formación de gas complete el proceso de endurecimiento del cuerpo moldeado. - - - - -

Mediante este procedimiento se evita o se reduce a un mínimo la coloración amarillenta del cuerpo moldeado. Tam-

374704

-9 DI



hién puede regularse en este caso de manera más fácil el tamaño y la uniformidad de las bolsas, a saber por medio de la adición da cantidades variables del medio liberador de gas. -

- 5. El endurecimiento del cuerpo moldeado puede retrasarse parcialmente mediante suministro de aire, enfriamiento o un medio químico y la descomposición del formador de gas puede iniciarse después que por lo menos la parte endurecida del cuerpo moldeado esté rígida pero todavía no esté endurecida. El oxígeno del aire actúa estabilizando y retrasando
- 10. el grado de endurecimiento. Esta acción puede lograrse químicamente por medio de hidroquinona, etcétera. El retraso parcial del endurecimiento causa en el artículo moldeado que la clase, la frecuencia y la forma de las burbujas gaseosas así como el color de la resina sean variables. Este efecto puede
- 15. utilizarse para la obtención de modelos decorativos en artículos moldeados. - - - - -

Los ejemplos siguientes aclaran el proceso de la invención. - - - - -

Ejemplo 1

- 20. Se mezclan 100 partes de poliéster comercial con 2 partes azoisobutironitrilo, se añade de la manera conocida un catalizador apropiado, como peróxido de benzoilo y un acelerador, como por ejemplo un compuesto de cobalto, y se deja endurecer la masa a una temperatura que no supere los 70 a 80º,
- 25. a la que todavía no tiene lugar una descomposición del azoisobutironitrilo. Si se calienta a una temperatura algo más alta aparecen en el interior numerosas pequeñas burbujas de nitrógeno, en general orientadas paralelamente a las capas de plás-

374704

-9 DIC

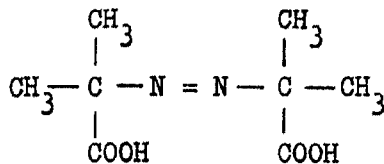


tico, que confieren un aspecto fluctuante brillante plateado por medio de su acción de reflexión de la masa. Muchas de estas inclusiones gaseosas muestran a menudo el color de finas laminillas de manera que adicionalmente se presenta una irisación. - - - - -

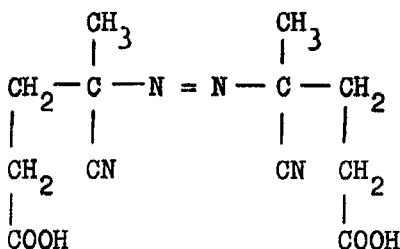
Ejemplo 2

Se mezcla un poliéster, como el descrito en el ejemplo 1, con un catalizador y un acelerador, se le añade además unas 0,3 a 2 partes de carbonato básico de plomo cristalino. Este compuesto debe contener una pequeña cantidad, por ejemplo aproximadamente un 10%, de un ácido azocarboxílico alifático. La mezcla del compuesto de plomo con el azoderivado debe tener lugar mediante la ayuda de un agente aglutinante apropiado que sea compatible con el plástico.

Por lo demás, se procede como se ha descrito en el ejemplo 1. Al calentar la masa plástica terminada se descompone el azoderivado de manera que aparecen en la superficie de los cristales del compuesto de plomo finas películas de gas, que muestran el efecto ya descrito. Azoderivados apropiados son por ejemplo



o



374704

#9



5. A veces se recomienda que la masa se someta a una alta presión después de la formación de burbujas gaseosas, con lo que el espesor del espacio gaseoso ocluido puede modificarse de manera que se resalta más fuertemente el color de las finas laminillas. - - - - -

10. Puesto que las propiedades mecánicas se cambian en tanto que se interrumpe la composición homogénea de la molécula de plástico por la formación de espacios gaseosos, se recomienda a menudo en la idea del proceso someter primeramente al tratamiento a los cuerpos moldeados preformados. - -

Ejemplo 3

15. Se obtiene una mezcla de 100 partes de poliéster, 0,2 partes de acelerador líquido que contiene 1% de Co como octrato o naftenato de cobalto, 2% de una disolución al 50% de peróxido de ciclohexanona en ftalato de dibutilo y 2% de azoisobutironitrilo. La gelatinización ocurre después de 10-20 minutos. Finalmente se sigue endureciendo la masa, con lo que debe evitarse una temperatura superior a 50°. No antes de media hora, pero no más tarde de 5 horas se calienta el

20. cuerpo moldeado, preferentemente todavía en el molde, con lo que el azoderivado se descompone más o menos rápidamente con liberación de nitrógeno. Generalmente la descomposición empieza alrededor de 80°; a temperaturas algo superiores, por ejemplo 120°, aparece como prácticamente terminada después

25. de unos 15-20 minutos. Se obtienen cuerpos moldeados, transparentes e incoloros. Por la combinación escogida de los ingredientes tienen las bolsas gaseosas un tamaño de alrededor de 2 mm de promedio. - - - - -

374704



Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo 3, pero añadiendo sólo 1,5% de azoisobutironitrilo. Las bolsas gaseosas tienen ahora una medida de alrededor de 5-6 mm de promedio. Por adición de sólo un 1% de azoderivado las bolsas alcanzan un tamaño de un máximo de 10 mm de promedio. Es sorprendente y no corresponde a lo esperado que el tamaño de las bolsas sea inversamente proporcional a la cantidad del medio liberador de gas añadido. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados, de brillo plateado, a partir de resinas sintéticas mediante la formación de inclusiones gaseosas, caracterizado porque en resinas de poliéster substancialmente endurecidas se provoca el desarrollo de grandes bolsas gaseosas por medio de reacciones químicas, de modo que se mantenga prácticamente invariable el volumen del plástico después del desprendimiento gaseoso. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases se desprenden por medio de la descomposición térmica de ácido malónico, azoderivados, beta-ce-  
toácidos o bicarbonatos. - - - - -

374704

49



- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el desprendimiento gaseoso tiene lugar a partir de mezclas de carbonatos y bicarbonatos con ácidos, ésteres diazoacéticos y ácidos o nitritos y sales amónicas. -
- 5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la liberación de gas se inicia mediante la adición de dióxido de titanio o ácido silícico. - - - - -
- 10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los compuestos que liberan gases se unen por adsorción o químicamente a las superficies de dichas substancias, que tienen una afinidad satisfactoria con el compuesto que cede el gas. - - - - -
- 15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque junto con los compuestos que forman gases se utiliza guanina en forma de laminillas, carbonato básico de plomo o fosfato ácido de plomo. - - - - -
- 20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la descomposición del medio que forma el gas tiene lugar mediante la utilización de temperaturas más altas antes del completo endurecimiento de la resina de manera que la temperatura necesaria para la formación del gas completa el proceso de endurecimiento del cuerpo moldeado. - -
- 25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el endurecimiento del cuerpo moldeado se retarda parcialmente mediante suministro de aire, enfriamiento, o un medio químico y la descomposición del formador de gas se inicia después de que por lo menos la parte endurecida del cuerpo moldeado está solidificada pero todavía no está totalmente endurecida. - - - - -

374704



9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracteriza porque se controla el tamaño promedio de las inclusiones gaseosas en forma de lentejas por la cantidad del medio liberador de gases añadido como azoisibutironitrilo. -

5.

10.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CUERPOS MOLDEADOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 9 DIC. 1969  
P. A. M. CIRER SUÑOL