

387336

PATENTE DE INVENCION

ICI Case N° D/P 22456A/22694A

387336

SECCION TECNICA
COMERCIO I. R. C.
CLASE <u>08</u>
SUBCLASE <u>5</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PANELES CON UN NUCLEO
ESPUMADO DE MATERIAL DE NYLON.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para fabricar paneles de nylon. Nuestra patente británica nº 1.156.217 describe y reivindica un proceso para la producción de artículos que tienen un núcleo celular y una piel superficial no espumada, cuyo

5.



- proceso comprende inyectar una cantidad predeterminada de una resina termoplástica no espumable en el interior de la cavidad de un molde y a continuación, y antes de que endurezca la porción central de dicha resina termoplástica no espumable, inyectar una composición de resina termoplástica que contiene un agente de expansión, a una temperatura igual o superior a la temperatura de activación del agente de expansión, dentro de la carga de la resina termoplástica no espumable que está en la cavidad del molde y mantener la composición dentro de la cavidad durante un tiempo suficiente para permitir o causar el espumado de la composición espumable y el endurecimiento de los materiales termoplásticos.
- 5.
- 10.

- Dicho proceso es aplicable a la producción de paneles de cualquier material termoplástico que pueda ser moldeado por inyección y expandido en una espuma. Sin embargo, la producción de paneles de nylon satisfactorios mediante este proceso se ha visto impedida por las dificultades encontradas en la fabricación de espuma de nylon de buena calidad. Constituye un objeto de la presente invención proporcionar unos paneles de nylon, de elevada calidad, que poseen un núcleo celular espumado y una piel superficial sin espumar, así como un procedimiento para la fabricación de tales paneles.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con la invención, los paneles de nylon comprenden un núcleo de una composición que contiene material de nylon como más adelante se definirá, en forma de espuma, estando formado dicho núcleo, solidariamente con una piel no espumada de cobertura de una composición de material de nylon, teniendo la espuma un
- 25.
- 30.

- 3 - 387336



5. diámetro de poro medio inferior a 1,5 mm, con preferencia inferior a 0,75 mm, y estando prácticamente libre de poros con un diámetro superior a 3 mm, el espesor de la piel de cobertura es de 0,2 a 3 mm, con preferencia de 0,5 a 2 mm, el espesor total del panel es de 2,5 a 25 mm con preferencia de 5 a 15 mm, la densidad media del panel es de 0,2 a 0,9 g/cm³, con preferencia de 0,3 a 0,7 g/cm³ y la relación de la resistencia al impacto en Julios (S) al peso por unidad de area (W) en g/cm² es tal que:
- 10.

$$\frac{\log_{10} S}{W} > 2$$

15. La expresión "material de nylon" se refiere a polímeros termoplásticos con un peso molecular superior a 10.000 y un punto de reblandecimiento Vicat de 150 a 300°, obtenidos esencialmente por la condensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos y/o auto-condensación de aminoácidos o lactamas, teniendo dichos polímeros unidades de formulas:



20. y/o



25. en las que R y R' pueden representar radicales alquilenos de cadena recta o ramificada con 4 a 13 átomos de carbono, radicales m- ó p-fenileno o radicales 1,4-diciclohexileno, o, adicionalmente, R' puede representar un enlace directo, y R'' puede significar un radical alquilenos de cadena recta con 3 a 5 átomos de carbono o un radical



1,4-ciclohexileno. Es evidente que el material de nylon puede ser un polímero en el que exista una repetición regular de unidades monómeras o un polímero que contenga cualquier número de unidades monómeras diferentes.

5. Un tipo preferido de "material de nylon" es el nylon 6,6/6,iP (un copolímero de adipato de hexametilendiamina o isocftalato de hexametilendiamina), teniendo dicho material en especial un punto de reblandecimiento Vicat superior a 240°C. Otro tipo preferido de "material de nylon" es el nylon 6 (Policaprolactama).

10. El material de nylon de la composición que comprende la piel de los paneles puese ser idéntico con el material de la composición que comprende el núcleo espumado, o diferente a este. La composición del núcleo y en particular la composición de la piel, puede contener otros materiales, por ejemplo, plástificantes ó sólidos que actuan como pigmentos o cargas. Los materiales fibrosos (por ejemplo, fibra de vidrio) pueden emplearse como cargas; convenientemente, la composición de la piel puede contener un agente de desprendimiento del molde y la composición del núcleo puede contener un agente de nucleación para facilitar la formación de burbujas.

15. Cuando los paneles de la invención están hechos a partir de composiciones, particularmente la composición de la piel, que están sustancialmente libres de plastificantes y materiales que actuan como cargas, aquellos tienen preferiblemente un peso por unidad de área de 0,25 a 1,15 g/cm², particularmente de 0,35 a 0,70 g/cm². La resistencia al impacto de tales paneles (medida en una muestra moldeada en seco, a 25°C por el método standar británico 2782 306B) es elevada, no siendo inferior por ejemplo a 10J cuando el peso por unidad de área es de 0,5 g/cm².

20. Cuando los paneles de la invención están hechos a partir de composiciones, particularmente la composición de la piel, que están sustancialmente libres de plastificantes y materiales que actuan como cargas, aquellos tienen preferiblemente un peso por unidad de área de 0,25 a 1,15 g/cm², particularmente de 0,35 a 0,70 g/cm². La resistencia al impacto de tales paneles (medida en una muestra moldeada en seco, a 25°C por el método standar británico 2782 306B) es elevada, no siendo inferior por ejemplo a 10J cuando el peso por unidad de área es de 0,5 g/cm².

25. Cuando los paneles de la invención están hechos a partir de composiciones, particularmente la composición de la piel, que están sustancialmente libres de plastificantes y materiales que actuan como cargas, aquellos tienen preferiblemente un peso por unidad de área de 0,25 a 1,15 g/cm², particularmente de 0,35 a 0,70 g/cm². La resistencia al impacto de tales paneles (medida en una muestra moldeada en seco, a 25°C por el método standar británico 2782 306B) es elevada, no siendo inferior por ejemplo a 10J cuando el peso por unidad de área es de 0,5 g/cm².

30. Cuando los paneles de la invención están hechos a partir de composiciones, particularmente la composición de la piel, que están sustancialmente libres de plastificantes y materiales que actuan como cargas, aquellos tienen preferiblemente un peso por unidad de área de 0,25 a 1,15 g/cm², particularmente de 0,35 a 0,70 g/cm². La resistencia al impacto de tales paneles (medida en una muestra moldeada en seco, a 25°C por el método standar británico 2782 306B) es elevada, no siendo inferior por ejemplo a 10J cuando el peso por unidad de área es de 0,5 g/cm².

387336



- de material de nylon espumable cargados en el mismo llenen conjuntamente el molde antes de que se presente cualquier espumado, encontrándose la citada composición de material de nylon espumable a una temperatura igual o superior a la temperatura de activación del agente de expansión y agrandar ulteriormente el molde a un espesor total de 2,5 a 25 mm, con preferencia de 5 a 15 mm, y mantener el material dentro de la cavidad durante un tiempo suficiente para permitir el espumado de la composición de material de nylon espumable con lo cual se llenará el molde agrandado y endurecerá la piel.
- 5.
- 10.

Las composiciones de material de nylon espumables que son utilizadas en el proceso de la invención comprenden material de nylon, como anteriormente se ha definido, y uno de los siguientes tipos de agentes de expansión:

- (i) Un derivado del ácido oxálico en el que un grupo COOH ha sido esterificado con un alcohol o poliol y el otro ha sido esterificado con un alcohol, poliol o fenol o convertido a un grupo amida sustituida. La preparación de la espuma de poliamida empleando este tipo de agente de expansión se describe y reivindica en nuestra solicitud británica copendiente N° 2245/70 que también proporciona ejemplos específicos de dichos agentes de expansión.
- 15.
- 20.
- 25.

- (ii) Un oxiácido de fósforo y una sal metálica de un ácido carboxílico, siendo dicha sal metálica prácticamente estable a las temperaturas comprendidas en la gama de trabajo del material de nylon (es decir, por encima del punto de fusión pero por debajo de
- 30.



la temperatura de descomposición) pero siendo el ácido carboxílico del cual se deriva uno que se descarboxila a las temperaturas comprendidas en dicha gama de trabajo. La preparación de la espuma de nylon empleando este tipo de agente de expansión se describe y reivindica en la solicitud británica copendiente N° 18475/70 la cual proporciona también ejemplos específicos de tales agentes de expansión.

5. (iii) Un compuesto heterocíclico carboxil-sustituido que se descarboxila en presencia del material de nylon fundido. La preparación de la espuma de nylon empleando este tipo de agente de expansión se describe y reivindica en nuestra solicitud británica copendiente N° 56404/69 que proporciona también ejemplos específicos de dichos agentes de expansión.

10. Los agentes de expansión del tipo (i) anterior empleados en el proceso de la invención pueden comprender un derivado del ácido oxálico de fórmula:



20. en la que R es un radical alifático y X es un radical de fórmula -OR, OAr (en donde Ar es un radical aromático) o -NR₁R₂ en la que R₁ es un radical alifático o aromático, R₂ es hidrógeno o un radical alifático o aromático, ó R₁ y R₂ representan conjuntamente los átomos necesarios para formar un grupo heterocíclico conjuntamente con el átomo de nitrógeno de la amida o independientemente de este.

25. En los derivados del ácido oxálico de la fórmula anterior:

30. el radical R puede ser, por ejemplo,



un radical alquilo de cadena recta o ramificada, en particular con 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, laurilo. Tales radicales pueden estar sustituidos por ejemplo, por grupos hidroxilo o alcoxi, por ejemplo, grupos metoxi.

5.

un radical arilo representado por Ar puede ser, por ejemplo, un radical fenilo o toliilo,

los radicales alifáticos representados por R₁ y R₂ pueden ser, por ejemplo, radicales alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo,

10.

los radicales arilo representados por R₁ y R₂ pueden ser, por ejemplo, radicales fenilo o toliilo,

15.

los radicales heterocíclicos formados por R₁, R₂ y el átomo de nitrógeno, pueden ser, por ejemplo, un radical piperidilo,

los radicales heterocíclicos formados por R₁ y R₂ pueden ser, por ejemplo, un radical triazolinilo.

20.

Como agentes de expansión específicos de la fórmula anterior se pueden mencionar:

- | | | |
|-----|--|-----|
| | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCO.CONH(CH}_2)_6\text{NHCO.COOC}_4\text{H}_9(n)$ | I |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.CONH(CH}_2)_6\text{NHCO.COOC}_2\text{H}_5$ | II |
| 25. | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO.COOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | III |
| | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH(C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO.COOC}_2\text{H}_5\text{CH(C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | IV |
| | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCO.COOC}_{12}\text{H}_{25}$ | V |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.CONHC}_6\text{H}_5$ | VI |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO.COOC}_6\text{H}_4\text{OCO.COOC}_2\text{H}_5$ | VII |

30.

En el proceso de la invención es pre-



ferible emplear, como agente de expansión del tipo (i), un éster formado por esterificación de ácido oxálico con un poliol, en particular etilenglicol. Los ésteres preparados de este modo, son principalmente poliméricos y pueden contener varios compuestos individuales. Pueden utilizarse mezclas de ésteres producidos por el proceso de esterificación directa, designándose dichas mezclas, por conveniencia, como poliésteres. Así, por ejemplo, el producto obtenido por esterificación de ácido oxálico con etilenglicol es denominado poli(oxalato de etileno).

La proporción de tales agentes de expansión con relación a la poliamida, puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 10 % en peso, en función del agente de expansión y poliamida particulares empleados y de la densidad de la espuma deseada. En general, se prefieren las proporciones de 0,5 a 3 % en peso.

Los agentes de expansión del tipo (ii) anterior que pueden ser empleados en el proceso de la invención, pueden incorporar los siguientes oxiácidos de fósforo:

- Acido hipofosforoso,
 - Acidos alquilmfosforoso y dialquilmfosforoso,
 - Acido fosforoso,
 - Acidos alquil-, cicloalquil, y arilmfosfóricos
- y sus ésteres monoalquílicos o monocicloalquílicos y monoarílicos,
- Acido ortofosfórico,
 - Acidos fosfóricos que tienen una relación $H_2O:P_2O_5$ inferior a la del ácido ortofosfórico, por ejemplo, ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido hexameta



fosfórico y ácido trimetafosfórico,

Esteres parciales de ácidos fosfóricos con alcoholes o fenoles, por ejemplo, ortofosfato de dietilo y ortofosfato de monoglicérido.

5. Si bien, puede utilizarse cualquier sal metálica que tenga las características especificadas en los agentes de expansión del tipo (ii), se prefieren las sales de los siguientes metales:

10. Los metales de los grupos IA y II del Sistema Periódico de Mendeleef, los metales de tierras raras; galio, indio, talio, plomo, manganeso, hierro, cobalto, níquel.

En especial se prefieren las sales de sodio y potasio.

15. Convenientemente, la sal metálica deberá encontrarse en forma finamente dividida.

20. En un tipo particular de ácidos carboxílicos que tienen el requerimiento antes descrito, un grupo ácido carboxílico es activado por la proximidad a un grupo que atrae electrones, particularmente un grupo cetona o un grupo ácido carboxílico o un grupo éster.

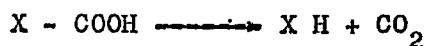
Los ácidos carboxílicos específicos de este tipo son: ácido oxálico, ácido malónico y su éster de monoetilo, ácido oxomalónico, ácido cítrico.

25. El grado en el cual se produce el espumado mediante el empleo de los agentes de expansión del tipo (ii), se predetermina mediante las cantidades de oxiácido fosforoso y sal metálica que se hacen reaccionar en el polímero fundido. Si bien no es necesario que
30. los reactantes estén presentes en cantidades estequiomé-



5. tricas, es conveniente utilizar al menos el polvo expansionante completamente del ácido teniendo presente un ligero exceso de la sal metálica. Teniendo en cuenta estas preferencias, puede utilizarse, por ejemplo, de 0,5 a 5 moles % de oxiácido de fósforo y de 0,5 a 10 moles % de sal metálica, en base a la poliamida.

10. Los agentes de expansión del tipo (iii) que pueden utilizarse en el proceso de la invención son de fórmula X-COOH, en la que X es un residuo heterocíclico. La descarboxilación tiene lugar con arreglo al siguiente esquema:



15. desprendiéndose de este modo dióxido de carbono gaseoso que expande al polímero en una espuma. Los ácidos policarboxílicos pueden emplearse con ventaja, puesto que estos producen una cantidad de dióxido de carbono relativamente más grande.

20. Los ágentes de expansión preferidos del tipo (iii) son compuestos heterocíclicos carboxil-sustituidos que se descarboxilan prácticamente de forma completa al calentarse a una temperatura de 150 a 320°C, en especial de 200 a 290°C.

25. Los compuestos heterocíclicos carboxil-sustituidos que contienen al menos un átomo de nitrógeno cíclico, son en especial eficaces como agentes de expansión. Como ejemplos de dichos compuestos se pueden mencionar a los mono-, di-, y tri-carboximidazoles y pirazoles, en particular ácido imidazol-4,5-dicarboxílico y ácido pirazol-4,5-dicarboxílico.



La proporción de dichos agentes de expansión con respecto al polímero termoplástico, puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 10 % en peso, en función del agente de expansión y polímero particulares utilizados y de la densidad de la espuma deseada. En general, se prefieren las proporciones de 0,5 a 3 % en peso.

- 5.
- Convenientemente, las composiciones de material de nylon espumable utilizadas en el proceso de la invención pueden contener también un agente de superficie activa, con preferencia del tipo no iónico, con el fin de preservar una fina dispersión de burbujas gaseosas durante la transición a la espuma rígida. El empleo de los agentes de superficie activa en la producción de espumas de poliamida se encuentra dentro de las reivindicaciones de nuestra patente británica N^o 1.208.782
- 10.
- 15.
- Algunos de los agentes de superficie activa más eficaces son alquilfenoles, alcanoles o alquilaminas de cadena larga, conteniendo como mínimo 6 átomos de carbono y condensados de estos compuestos con un óxido de alquileo, con preferencia conteniendo de 1 a 30 moles de óxido de alquileo. Los agentes de superficie activa particularmente eficaces son los alcanoles que contienen de 10 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, alcohol cetílico y condensados de dichos alcoholes con hasta 6 moles de un
- 20.
- 25.
- óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, por mol de alcohol. El producto de este tipo, el cual es vendido por Imperial Chemical Industries Limited, bajo el nombre Lubrol MOA (marca registrada) es particularmente eficaz. Otros agentes de superficie activa especialmente eficaces son los condensados de alquilaminas, com-
- 30.



5. teniendo de 10 a 20 átomos de carbono, con hasta 5 moles de un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, por mol de alquilamina. El producto de este tipo, el cual es vendido por Armour Hess Chemicals Limited, bajo el nombre Ethomeen s/12, es particularmente eficaz.

10. El proceso de la invención puede llevarse a cabo de diversas formas, las cuales se describen en nuestra patente británica publicada N^o 1.156.217. Los paneles así producidos han resultado tener las características anteriormente definidas.

15. En nuestro método preferido de fabricación, la composición de material de nylon espumable se inyecta en el molde a una elevada velocidad y bajo una presión también elevada, con el fin de evitar prácticamente el espumado hasta que esté llena la cavidad del molde, agrandándose la cavidad del molde después de la inyección de todas las cargas, para permitir así el espumado de la composición de material de nylon espumable. La cavidad del molde puede ser agrandada instantánea o gradualmente bien por reducción de las fuerzas de sujeción que actúan sobre el molde de tal modo que se agrande por las fuerzas generadas por la descomposición del agente de expansión, o bien ablando mecánicamente el molde. Han resultado satisfactorias en la práctica de este proceso, 20. las condiciones de moldeo por inyección convencionales.

25. En otra versión, una vez que ha sido inyectada en el molde una cantidad suficiente de composición de piel, las dos mitades del molde pueden ser empujadas juntas para distribuir el material 30. a las extremidades de la cavidad del molde, inyectándose



5. entonces la carga de composición de material de nylon es-
pumable. En el caso de que la primera carga no sea dis-
tribuida a las extremidades de la cavidad del molde,
tiende a formarse una línea en la superficie del artícu-
lo de moldeo que corresponde a la posición del borde de
la primera carga dentro de la cavidad del molde, antes
de la inyección de la próxima carga de material.

10. En una versión adicional de nuestro
proceso para fabricar los paneles de la presente inven-
ción, se inyecta en el molde una segunda carga de la
composición formadora de la piel, después de la carga
de la composición de material de nylon espumable. Este
proceso preferido posee dos ventajas; en primer lugar,
asegura que cualquier material que permanece en la maza-
rota de la máquina de moldeo, después del primer ciclo de
moldeo, es del polímero formador de la piel evitando así
que los materiales se mezclen durante el próximo ciclo
de moldeo, y en segundo lugar, asegura que cuando la ma-
zarota es cortada del artículo de moldeo, se expone un
20. área sin espumar y no un área espumada.

La invención se ilustra, pero no se
limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas
las partes y porcentajes se indican en peso; a menos que
se diga lo contrario.

25. Los valores de la viscosidad relativa
son los medios a 25°C con una solución al 8,4 % en áci-
do fórmico acuoso de una concentración del 90 %.

Se emplean las siguientes abreviatur-
ras:

30. nylon 6 - policaprolactama



- nylon 6,6 - polihexametenadipamida
- nylon 6,12 - polihexametenododecandiamida
- nylon 6,10 - polihexametenodecandiamida
- nylon 6,6/6,iP - copolímero de adipato de hexametilendiamina e isoftalato de hexametilendiamina
- 5. nylon 6,6/6/6,10 - copolímero de adipato de hexametilendiamina, caprolactama y sal del ácido hexametilendiamina-decanodiolico
- 10.

EJEMPLO 1
=====

Unos gránulos de un copolímero al azar de nylon 6,6/6,iP (compuesto de 90 partes de unidades de hexametenadipamida y 10 partes de unidades de hexametenisofalamida y conteniendo 1,5 moles % de ácido ortofosfórico), con una viscosidad relativa de 40, se secaron bajo vacío durante 24 horas y a continuación se revistieron con Lubrol MOA al 1,5 % y oxalato sódico finalmente dividido al 1,5 %, mediante tamboreo.

20. Empleando el procedimiento descrito en la patente británica N° 1.156.217, se alimentaron gránulos de copolímero de nylon 6,6/6,iP (90 : 10) sin revestir, en una cantidad suficiente para llenar una mitad del cilindro de una máquina de moldeo por inyección de 500 g, permitiéndose que alcanzara la parte frontal del cilindro. A continuación, se llenó el resto del cilindro con los gránulos de copolímero de nylon revestidos. La temperatura a lo largo del cilindro variaba desde 250°C



en el extremo de alimentación a 280°C en la boquilla.

5. A continuación, la carga completa se inyectó en un molde de disco de 45 cm de diámetro que tenía una cavidad de 3 mm de ancho, dejándose enfriar en el mismo durante 1 seg. Entonces, la presión de sujeción del molde se redujo y se abrió el molde de tal modo que la cavidad llegara a ser de 6 mm de ancho. La muestra se dejó enfriar antes de abrir completamente el molde y recuperarse la muestra.

10. Se obtuvo un artículo de moldeo que tenía una piel superficial de 1 mm de espesor que emparedaba a un núcleo espumado de 4 mm de espesor, teniendo una densidad total media de 0,55 g/cm³ y una resistencia al impacto de 5J. La estructura de la espuma era fina y lisa con un tamaño de poro medio inferior a 0,3 mm.

15. En este ejemplo, se utilizaron la presión de inyección máxima (1.000 kg/cm² aproximadamente) y unas velocidades de endurecimiento en la máquina de moldeo, completándose la inyección en 4,5 seg. La carga de material de nylon inyectado fué tal que se llenó completamente el molde con prácticamente el material sin espumar, antes de liberar la presión de sujeción del molde y permitir la expansión.

20. Mediante el proceso de este ejemplo, pueden obtenerse artículos de moldeo con propiedades similares de nylon 6,12 y nylon 6,10 (es decir, polihexametilendodecandiamida y polihexametilendecandiamida).

25.



EJEMPLO 2

=====

- Se secó bajo vacío a 100°C, durante 24 horas, un copolímero de nylon 6,6 y hexametilenoisoftalamida, de proporciones molares 90 : 10 y viscosidad relativa 43. A continuación, el copolímero se mezcló mediante tamboreo con un agente nucleante de sílice (0,2 % en peso) y poli(oxalato de etileno) (2 % en peso; material que había sido pasado a través de un tamiz de malla 30). Entonces, se añadió Lubrol MOA (2 % volumen/peso) y se mezcló mediante tamboreo con las virutas revestidas. Las virutas revestidas con agente surfactante, agente de expansión y agente nucleante se secaron a continuación adicionalmente en un horno de vacío a 80°C, durante 16 horas.
5. Las virutas revestidas se alimentaron en un cilindro de una máquina de moldeo por inyección de dos ciclos. Las temperaturas del cilindro, registradas por termopares, fueron de 250°C, en la parte posterior, 260°C, en la parte media, y 275°C, en la parte anterior. En el segundo barril de la máquina de moldeo por inyección se alimentó un copolímero seco de nylon 6,6 y hexametilenoisoftalamida (de proporciones molares 90/10 y de viscosidad relativa 43). El copolímero sin tratar y la composición espumable se moldearon por inyección mediante la técnica descrita en la patente británica N° 1.156,217, para dar paneles con una piel no espumada y un núcleo espumado. Los artículos de moldeo tenían un espesor de 1 cm aproximadamente, siendo el espesor de la piel de 0,5 a 1,1 mm y siendo la densidad media de 0,48
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



g/cm³. Dichos artículos tenían una resistencia al impacto de 10J aproximadamente. La estructura de la espuma era muy fina con un tamaño de poro medio inferior a 0,1 mm.

5. Al igual que en el ejemplo, 1, se emplearon la presión de inyección y velocidades de endurecimiento máximas en la máquina de moldeo, completándose la inyección en 5,5 seg. De forma análoga, la carga total de polímero espumable y polímero no espumable fué suficiente para llenar completamente el molde antes de la expansión.
- 10.

EJEMPLO 3
=====

15. Virutas de polímero de nylon 6,6 secas, de viscosidad relativa 45, se mezclaron mediante tamboreo con un agente nucleante de sílice (0,4 %), poli(oxalato de etileno) (2 %) y Ethomeen S/12 (1,5 %). Se añadió también polvo de nylon (0,6 %) para mejorar el flujo de los gránulos poliméricos.

20. Este material espumable se empleó para preparar los paneles de nucleo espumado en la forma descrita en el ejemplo 2; el polímero de la piel fué el copolímero 90/10 6,6/6,iP empleado en dicho ejemplo.

25. Se obtuvieron artículos de moldeo que tenían una estructura espumosa algo más basta que los obtenidos en el ejemplo 2, con una proporción más elevada de poros de diámetro superior a 1,5 mm. El tamaño de poro medio fué inferior a 0,2 mm. Los artículos de moldeo tenían un espesor total de 12 mm siendo el espesor de la



piel de 0,5 a 1,2 mm y siendo la densidad media de 0,43 g/cm³ y la resistencia al impacto de 11J aproximadamente.

5. De forma análoga, pueden fabricarse artículos de moldeo con propiedades similares, empleando la copoliámida preparada a partir de ácido oxálico y una mezcla de hexametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina (relación molar 60 : 20 : 20).

10.

EJEMPLO 4

=====

15.

Se empleó la misma composición espumable descrita en el ejemplo 2, utilizando idénticas condiciones de moldeo, pero se utilizó polímero de nylon 6 en el segundo cilindro de la máquina de moldeo por inyección con temperaturas de 30°C más pequeñas a lo largo del cilindro. La secuencia de operaciones en la máquina de moldeo se dispuso de tal forma que después de la inyección de la composición espumable se inyectó una pequeña cantidad adicional de polímero de nylon 6 desde el segundo cilindro de la máquina, purgándose de este modo material espumable de la mazarota. Así, cuando se cortó la mazarota del artículo de moldeo, se expuso un área sin espumar y se mantuvo una superficie continua de nylon 6.

20.

25.

Mediante esta combinación se fabricaron artículos de moldeo que tenían una piel de nylon 6 esencialmente y un núcleo espumado de copolímero 6,6/6,6iP. Los artículos de moldeo, de un espesor total de 10 mm, espesor de piel de 0,7 - 1,0 mm y una densidad me



dia de $0,5 \text{ g/cm}^3$, tenían una resistencia al impacto de 10 a 11J. El tamaño medio de poro de la espuma fué similar al del ejemplo 2.

EJEMPLO 5

=====

5. Se mezcló mediante tamboreo un polímero seco de nylon 6 con un agente nucleante de sílice (0,4 %), poli(oxalato de etileno) (2 %), Etnomeen S/12 (1,5 %) y polvo de nylon 6 (1 %) para producir una composición espumable.
10. Ambos cilindros de la máquina de moldeo por inyección de dos ciclos, se calentaron a 220°C (parte posterior), 235°C (parte media) y 250°C (parte anterior). La composición espumable se alimentó a un cilindro y al otro se alimentó granza de nylon 6 similar pero sin revestir.
15. Usando la técnica descrita en los ejemplos anteriores, se fabricaron artículos de moldeo con una piel de nylon 6 y un núcleo espumado de nylon 6. La estructura de la espuma era similar a la obtenida con el copolímero 6,6/6,iP descrita en los ejemplos 2 y 4 pero con una proporción más elevada de poros más grandes incluyendo unos cuantos con un diámetro superior a 2 mm. Las propiedades de impacto o choque de los artículos de moldeo fueron sin embargo buenas, con una media de 20J aproximadamente para un panel de espesor total de 10,1 mm, espesor de piel de 0,6 a 1,0 mm y densidad media de $0,46 \text{ g/cm}^3$.
- 20.
- 25.

387336



EJEMPLO 6

=====

5. Se mezclaron mediante tamboreo granza de un copolímero de nylon 6,6,/6/6,10 (40 : 30 : 30) con un nucleante de sílice (0,4 %), poli(oxalato de etileno) (2 %) y Ethomeen S/12 (1,5 %). Esta composición espumable se alimentó a un cilindro de una máquina de moldeo de dos ciclos teniendo unas temperaturas de cilindro de 155°C (parte posterior), 184°C (parte media) y 194°C (parte anterior).

10. Al mismo tiempo, el copolímero 6,6/6,iP (90 : 10) descrito en el ejemplo 2, se alimentó al segundo cilindro de la máquina bajo las condiciones de temperatura dadas anteriormente.

15. Mediante el proceso descrito en los ejemplos anteriores, se obtuvieron artículos de moldeo que tenían una piel de copolímero 6,6/6,iP y un núcleo espumado de copolímero 6,6/6/6,10. La estructura básica de la espuma era muy fina con un tamaño medio de poro inferior a 0,05 mm aunque existían algunos pequeños vacíos que median de 2 a 3 mm distribuidos por todos los artículos de moldeo.

20. Las propiedades de impacto o choque de los paneles fueron excelentes; probetas de un panel, de espesor total 13,3 mm, espesor de piel 0,8 ± 1,1 mm, densidad media 0,41 g/cm³, soportaron impactos de 50J.

25. EJEMPLO 7

=====

Se mezclaron mediante tamboreo gránulo-



los de copolímero 6,6/6,iP,90 : 10 con un nucleante de sílice (0,2 %), ácido imidazol-4,5-dicarboxílico (2 %) y Lubrol MOA (1,5 %).

5. Esta composición espumable se alimentó a un cilindro de una máquina de moldeo por inyección de dos ciclos, mientras que el nylon 6,6 sin tratar pigmentado con negro de humo al 0,5 %, se alimentó al otro cilindro. Las temperaturas fueron similares a las empleadas en el ejemplo 2,

10. Mediante el proceso descrito en los ejemplos anteriores, se obtuvieron artículos de moldeo con una piel negra de nylon 6,6 y un núcleo espumado blanco de nylon 6,6/6,iP. La estructura de la espuma era bastante más basta y heterogénea con un tamaño de poro de 0,3 mm aproximadamente; existía una proporción considerable de poros con un diámetro de 1 mm aproximadamente. El espesor de la piel era también superior, en promedio, siendo del orden de 0,8 a 2 mm. Las propiedades de impacto o choque de los paneles fueron buenas, teniendo un panel de espesor 10 mm y densidad media 0,47 g/cm³, una resistencia al impacto de 20J.

20.

EJEMPLO 8

=====

25. Empleando la composición espumable del ejemplo 2, pero utilizándose como polímero de la piel un grado normalizado de nylon 6,6 conteniendo un 30 % de fibras de vidrio cortas, se fabricaron artículos de moldeo, como se describe en el ejemplo 2, pero teniendo una piel de nylon 6,6 cargada con vidrio. Fue necesario uti-



5. lizar temperaturas de 10^oC más elevadas en el cilindro que contenía el polímero de la piel. Los artículos de moldeo resultantes eran similares en estructura pero con una rigidez realzada en comparación con los fabricados con una piel sin cargar. La resistoncia al impacto de un panel de 9,1 mm de espesor, con espesor de piel de 1 mm, densidad media de 0,49 g/cm³, fué de 8J. La estructura de la espuma era similar a la del ejemplo 2.

NOTA

=====

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

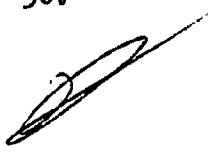
15. También se hace constar que el invento corresponde a cuatro solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra nos. 2245/70 de 16 de enero de 1970; 18475/70 de 17 de abril de 1970; 60437/70 (que es divisional de la patente anterior nº 2245/70); y 60438/70 (que es divisional de la patente anterior nº 18475/70), acogiéndose por lo

20. tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PANELES CON UN NUCLEO ESPUMADO DE MATERIAL DE NYLON, caracterizándose por lo siguiente:

25.



- 1.- Procedimiento para la fabricación de paneles con un núcleo espumado de material de nylon, caracterizado porque comprende inyectar en el interior de la cavidad de un molde, formadora del panel, de espesor ajustable,
5. una cantidad suficiente de una composición no espumable que contiene material de nylon para formar una piel no espumada de 0,2 a 3 mm de espesor, con preferencia de 0,5 a 2 mm de espesor y a continuación, y antes de que haya endurecido la porción central de dicha composición no espumable, inyectar
10. dentro de la carga de composición no espumable que está en la cavidad del molde, una composición de material de nylon espumable, siendo tal la cantidad de esta última que proporcione, con la piel, un panel de densidad media 0,2 a 0,9, con preferencia de 0,3 a 0,7 g/cm³, cuando tiene lugar la expansión a un espesor total de 2,5 a 25 mm, con preferencia de
15. 5 a 15 mm, siendo ajustado el espesor inicial del molde con el fin de que la composición no espumable y composición de material de nylon espumable cargados conjuntamente llenen el molde antes de que se presente el espumado, encontrándose
20. dicho material espumable a una temperatura idéntica o superior a la temperatura de activación del agente de expansión y, ulteriormente, agrandar el molde a un espesor total de 2,5 a 25 mm, con preferencia de 5 a 15 mm, y mantener el material dentro de la cavidad durante un tiempo
25. suficiente para provocar el espumado de la composición de material de nylon espumable con lo cual se llena el molde agrandado y endurece la piel.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de material de nylon espumable, contiene como agente de expansión,
- 



principalmente, el éster polimérico producido por esterificación de ácido oxálico con etilenglicol y denominado poli(oxalato de etileno).

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de material de nylon espumable contiene, como agente de expansión, ácido ortofosfórico y oxalato sódico.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de material de nylon espumable contiene, como agente de expansión, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico.

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de nylon espumable contiene un agente de superficie activa de tipo no iónico.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de superficie activa es un alcohol que contiene de 10 a 20 átomos de carbono o un condensado del mismo con hasta 6 moles de un óxido de alquileo por mol de alcohol.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de superficie activa es un condensado de una alquilamina que contiene de 10 a 20 átomos de carbono con hasta 5 moles de un óxido de alquileo por mol de alquilamina.

30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de material de nylon espumable se inyecta en la cavidad del molde a una velocidad elevada tal y bajo una presión elevada tal que el espumado se evita práctica



mente hasta que la cavidad del molde está llena.

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una vez que se ha inyectado en la cavidad del molde una cantidad suficiente de composición de piel, los componentes que forman el molde se reúnen conjuntamente para distribuir la composición de piel a las extremidades de la cavidad del molde, inyectándose entonces la composición de material de nylon espumable.

10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se inyecta dentro del molde una segunda carga de la composición formadora de la piel después de la carga de la composición de material de nylon espumable.

15. 11.- Procedimiento para la fabricación de paneles con un núcleo espumado de material de nylon, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 MAYO 1973
Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador L. Costa Fernández