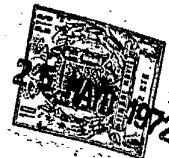


403166

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 724-Sp.

403166



Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

"PROCEDIMIENTO PARA ESPUMAR MASAS SINTETICAS"

.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

.=.=.=.=.=.=.=..

Int. Cl.: C08J

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para espumar masas sintéticas a base de acrilonitrilo, butadieno y copolímeros de estireno, por medio de compuestos de la serie bisbenzazimida como agente espumante.

5.

31775

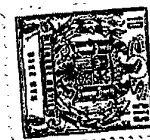
403166

- 2 -



- Ya se conoce que los materiales espumados de materiales sintéticos termoplásticos se pueden obtener incorporando en el material sintético un agente espumante orgánico o espolvoreando sobre un granulado de material sintético un agente espumante que, a las temperaturas bajo las cuales plastifica en material sintético, se descomponga con desarrollo de gas. En la literatura se han descrito sustancias de diferentes tipos de compuestos de ésta finalidad de empleo, por ejemplo, diazoaminobenzoles, azo-bis-isobutironitrilo, dinitrosopentametilentetramina, N,N'-dinitroso-N,N'-dimetiltraftalamida, azodicarbonamida e hidrazidas de ácido benzenosulfónico (véase "Angewandte Chemie" 64 (1952), páginas 65 - 76). Las sustancias de esta clase de compuestos muestran sin embargo ciertos inconvenientes debido a las cuales queda limitada su utilización como agentes espumantes, por ejemplo, debido a la disociación de productos de reacción ácida ó bien alcalina ó de efecto tóxico. Además, se pueden formar productos de disociación de efecto decolorante, lo que repercute desventajosamente, por ejemplo, en la fabricación de materiales espumados a base de cloruro de polivinilo. Al emplearse azodicarbonamida, que se utiliza muy frecuentemente en la práctica como agente espumante, se presenta amoniaco en los gases de disociación lo que conduce a corrosión en los moldes metálicos empleados para la fabricación de los materiales espumados.

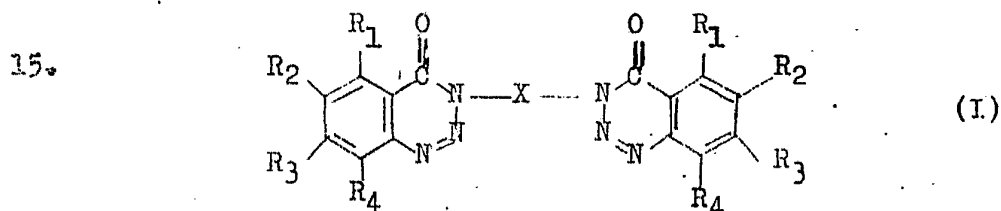
Otro importante factor es la temperatura de descomposición bajo la cual se libera el gas espumante necesario para el proceso de espumación. El punto de



- descomposición puede encontrarse aquí, debido a las sustancias adicionadas al material sintético ó a - otras sustancias adicionadas al material sintético, por debajo o por encima del punto de descomposición determinado para la sustancia espumante pura.
- 5.

La invención se refiere a un procedimiento de espumado en el que el agente espumante, al descomponerse, no libere productos de efecto corrosivo, de colorante, de olor desagradable o tóxicos.

10. El objeto de la invención es un procedimiento de espumado que, como agentes espumantes, utiliza los compuestos de fórmula general I



20. en la que $R_1 - R_4$, iguales o diferentes, significan hidrógeno, restos alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono, grupos hidroxilo o grupos nitro o átomos de halógeno y X significa un enlace o un resto tal como fenileno, naftileno, difenileno sustituido por grupos nitro o alquilo, difenileno, difenilsulfona, metilendifenileno, metilendiciclohexileno, ciclohexileno, etileno, dimetilencarbonato, N,N'-dimetilenetilendiamina y N,N'-dimetil-N,N'-dimetilenetilendiamina o restos que se forman por separación de dos átomos de hidrógeno de difeniléter o de úrea, para
- 25.
- 30.

403166

403166

- 4 -



la obtención de artículos de material sintético celulares o porosos a base de acrilonitrilo, butadieno y copolímeros de estireno.

5. El procedimiento de la presente invención es adecuado para la obtención de materiales espumados de materiales sintéticos termoplásticos.

Como compuestos de fórmula I pueden mencionarse por ejemplo: 5,5'-dinitro-bisbenzazimida, 5,5'-dicloro-bisbenzazimida, 4,4'-dicloro-bisbenzazimida, 5,5'-dimetil-bisbenzazimida, 4,4'-dimetil-bisbenzazimida, 5,5'-isopropil-bisbenzazimida, 4,4'-isopropil-bisbenzazimida, 5,5'-terc.-butil-bisbenzazimida, 4,4'-n-butil-bisbenzazimida, 5,5'-dibromo-bisbenzazimida, 4,4'-dibromo-bisbenzazimida, 3,3', 5,5'-tetrabromo-bisbenzazimida, 3,3',5,5'-tetracloro-bisbenzazimida, 5,5'-dihidroxi-bisbenzazimida, 4,4'-dihidroxi-bisbenzazimida, bisbenzazimida.

Como ulteriores agentes espumantes, utilizables según la presente invención, sean mencionadas las bisbenzazimidias, tal y como se forman por puentado de los dos anillos benzazimida por grupos alquileno, cicloalquileno o arileno en el átomo de nitrógeno en la posición 3, pudiendo los grupos alquileno, cicloalquileno y/o arileno estar en caso dado interrumpidos por grupos arilo y heteroátomos, preferentemente oxígeno o azufre. Como representantes típicos sean mencionados etilen-5,5'-dicloro-bisbenzazimida, etilen-3,3', 5,5'-tetracloro-bisbenzazimida, etilen-5,5'-dinitro-bisbenzazimida, etilen-5,5'-dihidroxi-bisbenzazimida, etilen-5,5'-dimetil-bisbenzazimida, etilen-5,5'-

403166

- 5 -



- diisopropil-bisbenzazimida, etilen-bisbenzazimida, hexilen-5,5'-dibromo-bisbenzazimida, hexilen-5,5'-dinitro-bisbenzazimida, hexilen-4,4'-dinitro-bisbenzazimida, hexilen-3,5',5,5'-tetrabromo-bisbenzazimida,
5. hexilen-5,5'-dimetil-bisbenzazimida, hexilen-5,5'-isopropil-bisbenzazimida, hexilen-bisbenzazimida, c,m,p-fenilen-5,5'-dicloro-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-4,4'-dibromo-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-3,3'-5,5'-tetracloro-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-
10. 5,5'-dinitro-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-4,4'-dimetil-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-5,5'-isopropil-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-4,4'-di-n-butyl-bisbenzazimida, o,m,p-fenilen-bisbenzazimida, naftilen-5,5'-dimetil-bisbenzazimida, naftilen-bisbenzazimida, naftilen-4,4'-
15. dicloro-bisbenzazimida, 2-nitrodifenilen-bisbenzazimida, 2-etilendifenilen-5,5'-dimetil-bisbenzazimida, difenilen-bisbenzazimida, [5,5'dicloro-bisbenzazimido] - difeniléter, [3,3',5,5'-tetracloro-bisbenzazimido]-difeniléter, [5,5'-dinitro-bisbenzazimido]-difeniléter,
20. [5,5'-dimetil-bisbenzazimido]-difeniléter, bisbenzazimidodifeniléter, bisbenzazimidodifenilsulfona, 4,4'-bisbenzazimido-difenilmetano, 4,4'-bisbenzazimido-diciclohexilmetano, p,p'-bis-[5,5'dimetil-bisbenzazimido]-diciclohexilmetano, N,N'-bis-benzazimido-úrea, bisben-
25. zazimidodimetilencarbonato, bisbenzazimidodimetilenetilen-diamina, bisbenzazimidodimetilen-N,N'-dimetil-etilen-diamina.

Los compuestos se emplean en cantidades de 0,01 a 30, preferentemente 1 a 10 % en peso referido al material sintético. Las bisbenzazimididas según la pre-

30.



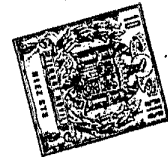
sente invención se pueden emplear también en combinación con los agentes espumantes ya conocidos.

Como materiales sintéticos termoplásticos sean mencionadas las mezclas de diferentes polímeros termoplásticos y los llamados materiales sintéticos polifásicos termoplásticos, por ejemplo:

5. Polímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno, mezclas de polisulfona y polímeros de estirenoacrilonitrilo o acrilonitrilo-butadieno, mezclas de óxido polifenilénico y poliestireno, mezclas de poliacetal y poliuretano, mezcla de policarbonato y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, mezclas de cloruro de polivinilo con polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno o con copolímeros de etileno-
10. acetato de vinilo, mezclas de poliestireno con polímeros mixtos o de segmentos elásticos como caucho a base de butadieno, estireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo con polímeros de butadieno-acrilonitrilo.

15. En una forma de ejecución preferente se emplean materiales sintéticos de dos fases en las cuales la fase dura a base de poliestireno o un copolímero de estireno y alquilo-halógeno-estireno se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno.
20. Se emplean preferentemente materiales sintéticos de dos fases, en los cuales la fase dura a base de copolímeros de estireno y/o alquilestireno y/o metilmetacrilato con acrilonitrilo se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como el cau-

25. Se emplean preferentemente materiales sintéticos de dos fases, en los cuales la fase dura a base de copolímeros de estireno y/o alquilestireno y/o metilmetacrilato con acrilonitrilo se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como el cau-
- 30.



cho a base de butadieno y/o acrilato con 1 a 6 átomos de carbono que se encuentran en la cadena alifática o cicloalifática en el componente alcohólico. Como fase elástica como el caucho se pueden emplear también otros cauchos diénicos a base de isopreno o ciclopentadieno y asimismo copolímeros de butadieno y estireno, butadieno y acrilonitrilo o copolímeros de etileno-acetato de vinilo o terpolímeros de etileno-propileno, por ejemplo, con dienos como ter

5. componentes.

10.

Tienen especial preferencia los materiales sintéticos de dos fases en los cuales la fase dura a base de estireno y/o alquilestireno y acrilonitrilo se modifica para hacerla resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno, por ejemplo, con una composición de 5 a 60 % en peso de polímero de butadieno con no más de un 30 % de estireno copolimerizado, isopreno o acrilonitrilo y 95 a 40 % en peso de estireno polimerizado y acrilonitrilo en proporción en peso 90 : 10 a 50 : 50, pudiéndose sustituir el estireno total o parcialmente por α -metilestireno o metacrilato de metilo.

15.

20.

El procedimiento de la invención se caracteriza porque se mezclan los agentes espumantes con las mezclas a espumar, por ejemplo, en cilindros mezcladores interiores o recipientes mezcladores dotados de dispositivos de agitación; se pueden adicionar simultáneamente con la adición de otros componentes de mezcla.

25.

Las mezclas pueden contener otros agentes -

30.



- auxiliares conocidos, por ejemplo, materiales de carga activos o inactivos, tales como hollín o creta, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores, tales como, por ejemplo, sales de plomo, cadmio, calcio, cinc, estaño, bario, además cretas, colorantes, pigmentos, óxido de cinc, ácidos grasos, por ejemplo, ácido esteárico, -
5. aceites minerales, plastificantes, tales como, por ejemplo, dioctilftalato, butilnonilftalato, butilbencilftalato, dibutilftalato, dibutiladipato, tricresilfosfato, lubricantes o peróxidos.
- 10.

- La obtención de los compuestos de fórmula general I a emplear según la presente invención se efectúa en forma conocida según "Journal f. prakt. Chemie" 2, 118, páginas 141, 146, haciendo reaccionar primeramente anhídrido de ácido isatóico con -
15. hidrazina a N,N'-bis-2-aminobenzoil-hidrazina y a continuación efectuando el cierre de anillo a la bisbenzimidida deseada por reacción con nitrito de sodio.

- Los compuestos de fórmula general I, se obtienen también si anhídrido isatóico se hace reaccionar primeramente con diaminas en lugar de hidrazina a los compuestos de bis-2-amino-benzoil y después, a continuación, se vuelve a realizar el cierre de anillo con nitrito de sodio.
- 20.

25. EJEMPLO 1

En un cilindro mezclador se alimentan, a una temperatura de 150°C, las siguientes sustancias y se homogeniza durante 10 minutos de tiempo de laminación:

30. 96,5 partes de un polímero de injerto ABS, usual en el mercado, compuesto de un 20,5 % de acrilato-



nitrilo, 12,5 % de butadieno, 67,0 % de estireno

2,5 partes de bis-benzazimida

0,5 partes de estearato de calcio

0,5 partes de jonol

5. La piel de laminación se desmenuzó y en una máquina de colada por inyección se elaboró a probetas a 240 - 260°C. La dosificación se seleccionó de manera que las probetas producidas tuviesen una densidad específica de 0,7 g/cm³. Se determinaron en éstas las siguientes propiedades según la norma ASTM D 790 y D 256

Resistencia a la flexión 426 kg/cm²

Resistencia al impacto 24 cmkp/cm (Charpy 1/4")

EJEMPLO 2

15. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 pero se trabaja con 3 partes de 5,5'-dinitro-bisbenzazimida y a temperaturas de 220 - 240°C.

Se obtiene un material con los siguientes valores mecánicos:

20. Resistencia a la flexión 412 kg/cm²

Resistencia al impacto 21 cmkp/cm (Charpy 1/4")

EJEMPLO 3

25. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplean 3 partes de 5,5'-dicloro-bisbenzazimida. El material obtenido tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión 418 kg/cm²

Resistencia al impacto 20 cmkp/cm (Charpy 1/4")

EJEMPLO 4

30. En un cilindro mezclador se alimentan a una



temperatura de 140°C las siguientes sustancias y se homogeniza laminando durante 10 minutos:

5. 96,5 partes de un copolímero, usual en el mercado, de estirenoacrilonitrilo compuesto de un 75 % de estireno y un 25 % de acrilonitrilo

2,0 partes de bis-benzazimida

1,0 partes de 4,4'-fenilen-bisbenzazimida

0,5 partes de estearato de calcio

10. La piel de laminación se desmenuzó después de enfriar y se elaboró a probetas en una máquina de colada por inyección a 220 - 240°C.

La dosificación se seleccionó de manera que las probetas tuviesen una densidad en bruto de 0,7 g/cm³. Según las normas de ensayo ASTM D 790 y D 256 se observaron las siguientes propiedades:

15.

Resistencia a la flexión 531 kg/cm²

Resistencia al impacto 9 cmkp/cm (Charpy 1/4")

EJEMPLO 5

20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 4, pero se trabaja con 3,5 partes de 4,4'-bis-benzazimido-difeniléter. El material tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión 543 kg/cm²

Resistencia al impacto 17 cmkp/cm (Charpy 1/4")

25.

EJEMPLO 6

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 4, pero se emplean 3 partes de N,N'-bisbenzazimida-úrea. El material obtenido tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión 525 kg/cm²

30.

Resistencia al impacto 10 cmkp/cm (Charpy 1/4")

EJEMPLO 7

En un mezclador de paletas (Lödige) se introdujo un granulado de un poliestireno resistente al impacto usual en el mercado compuesto de un 94 % de estireno y un 6 % de butadieno y se humectó a temperatura ambiente mediante pulverización de un 0,5 % (referido al granulado llenado) de butilestearato. A continuación se adicionó un 1 % (referido al granulado llenado) de bis-benzazimida finamente pulverizada y se mezcló durante 5 minutos. El granulado con el agente espumante adherido superficialmente se elaboró en una máquina de colada por extrusión de tornillo sinfin, a 185 - 225°C, a probetas con una densidad en bruto de 0,75 g/cm³. Según la norma ASTM D 790 y D 256 se determinaron las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión 295 kg/cm²

Resistencia al impacto 38 cmkp/cm

EJEMPLO 8

Una mezcla de 3000 partes en peso de un copolímero de injerto de 17,5 % de butadieno, 59,5 % de estireno y 23 % de acrilonitrilo, 90 partes en peso de estearato de butilo y 60 partes en peso de bis-benzazimida se granuló a través de una extrusora de doble tornillo sinfin a temperaturas entre 120°C y 145°C. A continuación se elaboró el granulado en una máquina de colada por inyección a una presión de extrusión específica de 800 kp/cm² y una temperatura de la masa de 250°C a probetas. Las piezas poseen una superficie mate y una estructura de material espumado característica de poros parcialmente abiertos, parcial



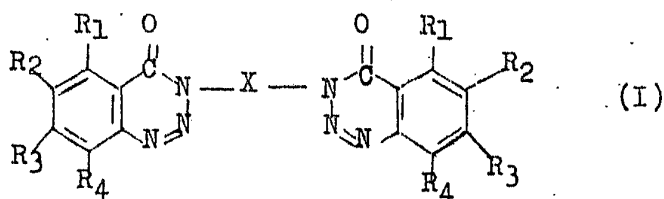
mente cerrados. La densidad específica asciende a 0,73 g/cm³.

N O T A.

5. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en la República Federal Alemana, con el nº P 21 26 145.0 de 26 de mayo de 1971, acogándose por lo 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA ESPUMAR MASAS SINTÉTICAS", caracterizándose por lo siguiente:

10. 19.- Procedimiento para espumar masas sintéticas, a base de acrilonitrilo, butadieno y copolímeros de estireno, caracterizado porque comprende mezclar con dichas masas sintéticas un compuesto de fórmula general I

25.



30.



- en la que $R_1 - R_4$, iguales o diferentes, significan hidrógeno, restos alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono, grupos hidroxilo o grupos nitro o átomos de halógeno y X significa un enlace o un resto tal como fenileno, naftileno, difenileno, sustituido por grupos nitro o alquilo, difenileno, difenilsulfona, metilendifenileno, metilendiciclohexileno, ciclohexileno, etileno, dimetilencarbonato, N,N'-dimetilenetilendiamina y N,N'-dimetil-N,N'-dimetilenetilendiamina o restos que se forman por separación de dos átomos de hidrógeno del difeniléter o de úrea, en una proporción comprendida entre el 0,01 y el 30 % en peso referido al artículo de material sintético y calentar la mezcla así formada hasta la temperatura de descomposición del compuesto de fórmula I en la mezcla.

- 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a mezclas a base de polímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno, mezclas de polisulfona y polímeros de estireno-acrilonitrilo o acrilonitrilo-butadieno-estireno, mezclas de policarbonato y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, mezclas de cloruro de polivinilo con polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno o con copolímeros de etileno-acetato de vinilo, mezclas de poliestireno con copolímeros o polímeros de segmentos elásticos como caucho a base de butadieno, estireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo con polímeros de butadieno-acrilonitrilo.

- 3º.- Procedimiento según la reivindicación

27



5. 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales sintéticos de dos fases en los cuales la fase dura a base de poliestireno o un copolímero de estireno y alquil- o halógeno-estireno se ha modificado, para ser resistente al impacto, - con una fase elástica como caucho a base de butadieno.

10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales sintéticos de dos fases, en los cuales la fase dura a base de copolímeros de estireno y/o alquilestireno y/o metilmetacrilato con acrilonitrilo se modifica para hacerse resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno y/o acrilato con 1 a 6 átomos de carbono contenidos en la cadena alifática o cicloalifática del componente alcohólico empleándose como fase cauchelástica también otros cauchos de dieno a base de isopreno o ciclopentadieno y asimismo copolímeros de butadieno y estireno, butadieno y acrilonitrilo o copolímeros de etileno-acetato de vinilo o terpolímeros de etileno-propileno con dienos como tercomponentes.

15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales sintéticos de dos fases en los cuales la fase dura a base de estireno y/o alquil-estireno y acrilonitrilo se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno.

20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales sintéticos de dos fases en los cuales la fase dura a base de estireno y/o alquil-estireno y acrilonitrilo se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno.

30. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales sintéticos de dos fases en los cuales la fase dura a base de estireno y/o alquil-estireno y acrilonitrilo se modifica para ser resistente al impacto con una fase elástica como caucho a base de butadieno.

Be

403166

- 15 -



- 1, caracterizado porque los compuestos de fórmula I se agregan a materiales espumados de materiales sintéticos de dos fases con una composición de 5 a 60 % en peso de polímero de butadieno con no mas de un 30 % de estireno copolimerizado, isopreno o acrilonitrilo y un 95 a 40 % en peso de estireno polimerizado y acrilonitrilo en proporción en peso 90 : 10 a 50 : 50, pudiéndose haber sustituido el estireno total o parcialmente por α -metilestireno o metacrilato de metilo.
- 5.
- 10.

7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla se agregan otros agentes espumantes o auxiliares.

- 8º.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se agregan a la mezcla materiales de carga activos o inactivos, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores, ceras, colorantes, pigmentos, ácidos grasos, aceites minerales, plastificantes, lubricantes y/o peróxidos.
- 15.

- 9º.- Procedimiento para espumar masas sintéticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25 MAYO 1972

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AG.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P.º.º. Firmado L. Gaceta Española