

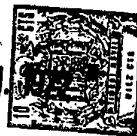
PATENTE DE INVENCION

Le A 13 771-Spa.

403902

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

15 JUN. 1922



403902

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS MOLDEADOS

=====

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

=====

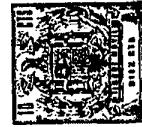
Int. Cl.<sup>a</sup> B29C, C08J

- Esta invención se relaciona con un procedimiento para producir artículos de moldeo termoplásticos o elástico-termoplásticos, espumados, que están cubiertos en todas sus paredes con una capa de cobertura completamente cerrada.
- 5.



Hasta el presente no ha tenido éxito ningún intento para producir dichos artículos de moldeo.

- Así, los artículos de moldeo obtenidos por el procedimiento de la publicación de patente alemana
5. Nº 1.814.343, tienen las siguientes propiedades: el núcleo de espuma tiene una densidad mayor o igual a  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Esta densidad no es constante sino que depende de la distancia desde el cabezal de alimentación. La densidad de la espuma no puede ser predeterminada como se desee,
10. en este procedimiento. Puesto que el procedimiento utiliza el moldeo por inyección, el tamaño de los artículos de moldeo obtenibles es limitado.
- Otro método consiste en apilar una pluralidad de láminas de ABS, colocar láminas que contienen un agente expansionante en la mitad y láminas sin agente expansionante por encima y por debajo de las mismas y cubrir la pila, en la parte superior y en el fondo con agentes de cobertura, por ejemplo, de cloruro de polivinilo o metacrilato de polimetilo y, a continuación, soldar la pila completa
15. en una prensa bajo calor y/o presión, activando de este modo el agente expansionante. Si la distancia entre los platos de la prensa se incrementa a continuación, la porción central de la pila se espuma para ocupar completamente el espacio entre los platos. Tras la recuperación,
20. se obtiene un panel denominado sandwich que contiene un núcleo espumado y capas de cobertura sin espumar. Este panel de sandwich se procesa entonces a los artículos conformados finales mediante configuración neumática en caliente. Este método es evidentemente muy difícil y complicado. También posee otras desventajas, en especial:
- 25.
- 30.



- 1) Los artículos conformados son siempre más delgados que el panel de sandwich y sus espesores de pared no son uniformes, sino que dependen del grado de deformación.
5. 2) El espesor de la pared se determina por el espesor del panel de sandwich y por las condiciones de conformado y no puede ser alterado a voluntad dentro del artículo moldeado.
10. 3) La necesidad de emplear un conformado neumático en caliente, impide la introducción de refuerzos o instalaciones en el núcleo de espuma del panel de sandwich.
- 4) El método de conformado es incapaz de producir bordes agudos o superficies fuertemente curvadas.
15. 5) Es imposible obtener una capa de cobertura que esté cerrada en todos los lados.
- Otra posibilidad consiste en producir primero un artículo moldeado espumado mediante moldeo por inyección, el cual no proporciona una densidad de espuma inferior a  $0,5 \text{ g/cm}^3$  y una estructura de espuma uniforme, y revestir entonces este artículo de moldeo, por ejemplo, con una capa de laca. Evidentemente, esto requiere como mínimo una operación adicional y muy frecuentemente un
20. tratamiento de acabado, tal como una operación de pulido, de alisado, de impregnación o de refuerzo.
25. Por último, los artículos moldeados que comprenden un núcleo de material espumado y una capa de cobertura, pueden producirse mediante el llamado moldeo rotacional o moldeo centrífugo, por ejemplo, de acuerdo con
30. la publicación de patente alemana Nº 1.812.772. Aunque



de este modo puede obtenerse una densidad de espuma uniforme, sin embargo no puede utilizarse para producir artículos de moldeo con espesores de pared variables y zonas deslindadas de densidades variables. Solamente se obtiene una capa de cobertura continua sobre uno de los lados del núcleo de espuma y, en adición, el procedimiento requiere un aparato complicado.

La presente invención proporciona artículos moldeados de:

10. (A) Un núcleo de un polímero termoplástico o elástico-termoplástico, espumado, que tiene una densidad uniforme de 0,2 a 0,8 g/cm<sup>3</sup> o que tiene una pluralidad de zonas de diferentes densidades uniformes, desde 0,2 a 0,8 g/cm<sup>3</sup>, y

15. (B) Una capa de cobertura homogénea que cubre de forma completa al núcleo (A) en todos los lados, y que consiste en un polímero de cloruro de vinilo conteniendo un plastificante.

20. El núcleo (A) puede consistir en principio en cualquier polímero termoplástico o elástico-termoplástico, espumado, por ejemplo, copolímeros de estireno con otros compuestos vinílicos o vinilidénicos (por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilato de metilo); metacrilato de polimetilo; homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo.

25. Son particularmente adecuados los llamados plásticos bifásicos modificados con caucho. Estos plásticos son mezclas de un componente elastomérico y un componente termoplástico de compatibilidad limitada. El componente termoplástico constituye generalmente la fase continua y el componente elastomérico constituye la fase dis-

30.

403902

- 5 -



- continúa de la mezcla. El componente elastomérico es preferiblemente un polímero de injerto basado en un caucho. Los cauchos particularmente apropiados para esta finalidad son los homopolímeros y copolímeros de butadieno o isopreno que no contienen más del 50 % en peso de estireno, acrilonitrilo y/o un éster de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico, copolimerizados. Los acrilatos de polialquilo son también adecuados, por ejemplo, acrilato de polibutilo o copolímeros de acrilato de butilo con otros ésteres de alquilo inferior (con preferencia, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) de ácido acrílico o metacrílico trans- y cis-poli-pentenámeros, copolímeros en bloque de butadieno y estireno, terpolímeros de etileno-propileno (siendo el tercer componente, por ejemplo, hexa-1,5-dieno, norborneno o norbornadieno) y polietilenos clorados. Sobre tales cauchos, se polimeriza entonces por injerto un estireno y/o un derivado de estireno, por ejemplo, un alquilestireno tal como  $\alpha$ -metilestireno o para-terc-butilestireno y opcionalmente acrilonitrilo y/o un derivado de acrilonitrilo, por ejemplo, un alquilacrilonitrilo tal como metacrilonitrilo. Puede también polimerizarse por injerto, sobre estos cauchos, metacrilato de metilo como un monómero adicional o como el único monómero. El polímero de injerto resultante puede mezclarse entonces con un componente termoplástico el cual es generalmente una resina termoplástica obtenida a partir del monómero o monómeros injertados. Si el contenido en caucho es inferior al 50 %, pueden utilizarse por sí mismos los polímeros de injerto.

- La capa de cobertura (B) consiste en un polímero de cloruro de vinilo conteniendo un plastificante. Parti-



cularmente adecuada para esta finalidad es una mezcla de:

(a) 30 a 90 % en peso de un polímero de cloruro de vinilo que no contiene más del 30 % en peso de comonomero y que tiene un valor K de acuerdo con Fikentscher de 40 a 90; y

(b) 70 a 10 % en peso de un plastificante.

Los plastificantes pueden ser plastificantes monoméricos o poliméricos, saturados o insaturados, o mezclas de los mismos.

10. Los plastificantes monoméricos adecuados son monoésteres y diésteres de ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido benzoico y ácido trimelítico, y diésteres o triésteres de ácido

15. fosfórico, siendo con preferencia los componentes de esterificación alcoholes alifáticos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Son también adecuados los ésteres de ácidos alquilsulfónicos de fenoles y cresoles con radicales alquilo conteniendo de 13 a 21 átomos de carbono.

20. Los plastificantes insaturados adecuados son: ftalato de dialilo, adipato de dialilo, los diversos ésteres dialílicos de homólogos de ácido adípico, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y otros ésteres multifuncionales de ácido acrílico y metacrílico.

25. Los plastificantes poliméricos adecuados son: los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados y/o insaturados y alcoholes polihídricos, en particular los productos de policondensación de ácido

30.

403902 - 7 -



5. succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebá-  
cico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido tetrahidro-  
ftálico, ácido hexacloroendometilen-tetrahidroftálico,  
ácido trimelítico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido  
itaconíco o ácido citraconíco con etilenglicol, dietilen-  
glicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, trimetilol-  
propano o pentaeritritol.

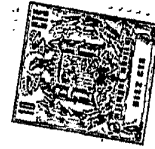
Un material particularmente adecuado para el  
núcleo (A) es un polímero de la siguiente composición:

10. 1. De 5 a 60 % en peso de un butadieno elásti-  
co cauchutoso o de un polímero de isopreno que no contie-  
ne más del 50 % en peso, copolimerizado, de estireno,  
acrilonitrilo o los ésteres de alquilo inferior ( $C_1 - C_6$ )  
de ácido acrílico o metacrílico o acrilatos de polialqui-  
lo o cis- y trans-polipentenámeros o un terpolímero de  
15. etileno-propileno que no contiene más del 10 % en peso  
de ter-componente.

20. 2. De 95 a 40 % en peso, polimerizado, en (a)  
estireno, alquilestireno, metacrilato de metilo o mezclas  
de los mismos y (b) estireno, acrilonitrilo, alquilaacrilo-  
nitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos,  
en una proporción en peso de (a):(b) de 95:5 a 50:50.

25. En este polímero, los monómeros 2 han sido par-  
cial o completamente polimerizados en presencia del po-  
límero de caucho y un resto de los monómeros 2, si es que  
existe, se añade en forma de un copolímero de los mismos,  
preparado por separado.

30. Los polímeros de cloruro de vinilo particular-  
mente preferidos que contienen plastificantes empleados  
para la capa de cobertura (B), son mezclas de (a) de 30



- a 85 % en peso, más preferiblemente de 50 a 85 % en peso, de un copolímero de cloruro de vinilo que contiene un máximo de 20 % en peso de comonomeros y que tiene un valor Fikentscher K de 55 a 80, el cual es adecuado para preparar un plastisol; o una mezcla de 90 a 30 % en peso, más preferiblemente de 40 a 85 % en peso, de un polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor K de 55 a 80 y un tamaño de partícula de 0,2 a 50 micras, más preferiblemente de 0,2 a 20 micras y 10 a 70 % en peso,
- 5.
10. más preferiblemente de 60 a 15 % en peso, de un polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor K de 55 a 80 y un tamaño de partícula del orden de 50 a 500 micras; y (b) de 70 a 15 % en peso de un plastificante monomérico, saturado o insaturado, o mezclas de tales plastificantes,
15. en los cuales los polímeros de cloruro de vinilo no son completamente solubles. Los siguientes compuestos son ejemplos de tales plastificantes: 1) ésteres de ácido ftálico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido fosfórico, ácido trimelítico, ácido piromelítico
20. o ácido benzoico, en los cuales el componente alcoholico contiene de 4 a 13 átomos de carbono y pueden derivarse de alcoholes idénticos o diferentes; 2) ftalato de dialquilo o ésteres multifuncionales de ácido acrílico o metacrílico, tales como dimetacrilato de etilenglicol,
25. dimetacrilato de polietilenglicol, acrilato de alilo o metacrilato de alilo.

El artículo moldeado según la invención, puede producirse en la forma siguiente: El polímero de cloruro de vinilo que contiene un plastificante que se

30. utiliza para formar la capa de cobertura (B), preparado



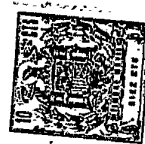
403902 - 9 -

- a una consistencia tal que puede esparcirse mediante aplicación a brocha o con paleta o que puede pulverizarse, se aplica a las superficies internas de un molde de una parte o de partes múltiples, para formar una capa,
5. por ejemplo, de 0,1 a 2 mm de espesor. El molde deberá ser precalentado a 30 - 150°C antes de la aplicación de esta capa. A continuación, el molde se llena completamente con partículas del polímero que contiene un agente de expansión químico o físico, para formar el núcleo (A).
10. El molde se cierra entonces de forma que el gas pueda salir y calentarse a una temperatura de 150 a 270°C. Se mantiene entonces a esta temperatura hasta que se ha efectuado la formación uniforme de espuma y capa de cobertura incluso en las regiones de concentración de masa más elevada.
- 15.

- Los polímeros que forman el núcleo (A) deberán estar en una forma vertible, por ejemplo, en forma de perlas o gránulos. Su diámetro de partícula es con preferencia de 0,5 a 4 mm y, más particularmente, de 0,5 a
20. 3 mm. En particular, se prefiere el empleo de perlas o gránulos que tienen una densidad en masa igual a la densidad de la espuma resultante.

- El agente expansionante para el espumado de los polímeros, deberá estar presente en el interior de
25. las partículas de polímero, es decir, no solo en la superficie de las partículas. Por consiguiente, dicho agente expansionante se incorpora mientras se granulan los polímeros o en una etapa de combinación separada.

- Pueden emplearse cualquiera de los agentes
30. expansionantes químicos o físicos. Si se usa un agente



- expansionante químico, su temperatura de descomposición deberá estar dentro de la gama de temperaturas de operación del polímero. Por lo tanto, los agentes expansionantes químicos según esta invención son compuestos químicos que se descomponen a la temperatura de procesado para liberar un gas que es inerte bajo las condiciones de reacción. Ejemplos adecuados son azodicarbonamida y sulfhidrazidas y en particular la benzazimida. Los agentes expansionantes físicos según esta invención son principalmente líquidos inertes de bajo punto de ebullición. El punto de ebullición de estos líquidos deberá ser inferior a la temperatura de transición de segundo orden del polímero empleado. Los hidracarburos de bajo punto de ebullición, tales como pentano o hexano y los hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición, en especial hidrocarburos fluorclorados, constituyen ejemplos de agentes expansionantes físicos adecuados. Estos agentes expansionantes deberán estar presentes en una cantidad que sea suficiente para asegurar la fusión completa del granulado polímero. La cantidad usada es generalmente del orden de 0,5 a 5 %, basado en el peso de polímero. Pueden emplearse también polímeros preespumados. En esta versión, la densidad en masa del material, que determina la densidad de la espuma, puede variarse dentro de amplios límites. Se utilizan granulados de densidades en masa diferentes con el fin de obtener zonas de distintas densidades en el núcleo (A). Esto es conveniente cuando el artículo moldeado tiene partes de espesores de pared muy diferentes, tales como nervaduras o bordes de refuerzo, para incrementar la rigidez y estabilidad mecánica.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



ca.

- El preespumado de los polímeros puede efectuarse por dos métodos diferentes: pueden añadirse al polímero dos o más agentes expansionantes de distintas temperaturas de descomposición y solamente se agota en la etapa de preespumado el agente expansionante que se descompone o hierve a la temperatura inferior. Alternativamente, solo puede estar presente un agente expansionante el cual se agota parcialmente en el preespumado. El resto del agente expansionante se encuentra entonces disponible para el proceso de moldeo propio.
- 5.
- 10.

- Los polímeros de cloruro de vinilo que contienen plastificante, que forman la capa de cobertura (B) se eligen de forma que tengan una compatibilidad limitada con el núcleo (A) y de modo que la capa de cobertura no pueda desunirse del artículo moldeado. Su viscosidad deberá ser igual o superior a la viscosidad del fundido de espumado a la temperatura de operación.
- 15.

- La compatibilidad de la capa de cobertura y del núcleo de espuma puede mejorarse por medio de géneros textiles o no textiles como agentes aglutinantes. El aglutinamiento puede conseguirse también añadiendo una cierta cantidad de plastificantes que disuelvan o hinchen parcialmente el núcleo y actúen por lo tanto como aglutinantes en un cierto grado.
- 20.
- 25.

- La dureza de la capa de cobertura puede modificarse mediante la adición de cargas o polímeros duros y frágiles tales como copolímeros de estireno-acrilonitrilo o metacrilato de polimetilo.
- 30.

- En la capa de cobertura pueden incorporarse



pigmentos y colorantes. Igualmente, pueden incorporarse en la capa de cobertura aditivos ignífugos tales como trióxido de antimonio o ésteres de ácidos fosfóricos halogenados.

5. Los polímeros de cloruro de vinilo usados para la capa de cobertura contienen en todos los casos estabilizadores, por ejemplo, mercaptidas de dialquil-estaño, semiesteres de dialquil-estaño de ácido maléico, las sales de bario-cadmio de ácidos carboxílicos superiores, difeniltiourea o 2-fenilindol. También pueden añadirse co-estabilizadores, por ejemplo, aceite de soja epoxidado o aceite de linaza, epoxi-estearatos de n-alkilo, resinas epoxi o sustancias formadoras de quelatos tales como arilfosfitos de alkilo o fosfitos de alkilo o estabilizadores de UV y agentes protectores contra la luz.
- 10.
- 15.

- La capa de cobertura de los artículos moldeados según la invención, deberán contener preferiblemente ambos plastificantes monoméricos o poliméricos, saturados e insaturados. En este caso, los plastisoles preparados con contenidos en plastificante relativamente elevados tienen una baja viscosidad y, por lo tanto, pueden pulverizarse fácilmente y las reacciones de polimerización y reticulación de tales plastisoles se traducen en capas de cobertura, tenaces, elásticas y duras, de las cuales no puede migrar el plastificante o de las cuales no puede evaporarse o extractarse dicho plastificante.
- 20.
- 25.

- Es particularmente conveniente añadir, a los polímeros de cloruro de vinilo, pequeñas cantidades de peróxidos cuya temperatura de descomposición caiga dentro de la gama de las temperaturas de operación. Ejemplos de
- 30.



tales peróxidos son peróxido de benzoilo, peróxido de tercio-butilo, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de di-tercio-butilo.

5. Los polímeros de cloruro de vinilo pueden contener también de 0,1 a 5 % de un lubricante, extendedor o agente de igualación, por ejemplo, un éster de ácido graso saturado o insaturado.

A modo de ejemplo, se indica a continuación una formulación de la capa de cobertura:

10. De 40 a 85 partes en peso de homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo;

De 60 a 15 partes en peso de un plastificante, siendo la relación de plastificante que puede estar reticulado a plastificante que no puede estar reticulado, igual a 100:0 - 0:100;

15. 0,5 partes en peso de un estabilizador epoxido o plastificante;

De 0,5 a 10 partes en peso de un estabilizador de PVC;

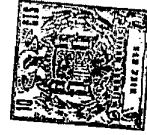
20. De 0,1 a 5 % en peso de un compuesto peróxido, basado en el componente plastificante el cual puede estar reticulado;

De 0 a 10 partes en peso de una sustancia rebajadora de la viscosidad; y

25. De 0 a 5 partes en peso de pigmentos, colorantes, agentes de igualación y estabilizadores contra UV.

Las presiones de espumado producidas en el molde durante la producción del artículo moldeado son inferiores a 5 atmósferas en el caso de que el gas, situado por ejemplo entre las partículas del granulado, sea capaz

30.



de escapar del molde. Esto se asegura proporcionando aberturas de desgasificación o de salida en partes disimuladas del molde o proporcionando pequeños tubos a través de los cuales se puede comunicar el contenido del molde con la atmósfera exterior, en las partes en donde el espesor de pared es mayor, tales como nervaduras, etc.

5.

Puesto que el espumado progresa desde la pared del molde al interior, prácticamente no se produce presión interna en el molde de forma que el gas escapa al exterior. Solamente cuando las capas más lejanas del fundido superficial comienzan a espumar, cuando se forma una ligera presión pero para dicho momento el proceso ya se ha completado.

10.

Por lo tanto, pueden utilizarse para el proceso moldes de peso ligero, por ejemplo, moldes fabricados de acero con un espesor de 1 a 2 mm, reforzado con secciones de acero que forman una construcción soporte adecuada (corset de acero). El molde puede fabricarse también a partir de láminas de aluminio o de bloques de aluminio que han sido ahuecados.

15.

20.

Los productos moldeados de acuerdo con la invención son materiales compuestos genuinos. Pueden emplearse para nuevos campos de aplicación en donde anteriormente no podían utilizarse los termoplastos, por ejemplo, la construcción de vehículos, construcción de botes y buques, producción de elementos prefabricados de construcción y unidades sanitarias y para la fabricación de muebles.

25.

30.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso, a menos que se especifique lo contrario.

403902

- 15 -



Ejemplo 1

A. Molde

Se emplea un molde de dos partes de chapa de acero de 2 mm que consiste en una camisa en forma de artesa y un núcleo en forma de artesa, con las siguientes dimensiones:

5.

	Altura	Ancho	Profundidad
a) Camisa	1.600	600	90 mm
b) Núcleo	1.570	570	75 mm

10.

La camisa y el núcleo están soportados por un corset y cubiertos con una sección de bastidor que los mantiene conjuntamente entre sí. En esta sección de bastidor se cortan ranuras de 5 mm de profundidad y de un ancho igual al espesor del metal de chapa, a una distancia entre sí de 15 mm (véase figura 2). Estas secciones mantienen

15.

entre sí a la camisa y al núcleo. La sección de perfil tiene aberturas con un diámetro de 4 mm dispuestas a intervalos de 150 mm para permitir que se escape el aire y, si es necesario, el exceso de espuma. En dos puntos del bastidor se proporciona una de tales aberturas con un tubo

20.

de salida de un diámetro interno de 2 mm aproximadamente que se introduce a una profundidad de 25 mm en el interior de la cavidad del molde.

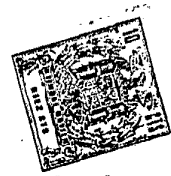
25.

La sección de bastidor está fijada al corset de soporte mediante mordazas.

B. Producción de la capa de cobertura

30.

El molde descrito bajo A, se introduce en una cámara cerrada y se precalienta con aire caliente a 100°C. A continuación se pulveriza una pasta de PVC-plastificante sobre la superficie interna de la camisa núcleo y sección



de bastidor, a esta temperatura, con una pistola de pulverizar, para producir una capa de 0,5 a 0,7 mm de espesor.

Esta pasta consiste en:

5. 440 partes en peso de un homopolímero de cloruro de vinilo con un valor K de 70, una densidad en masa de  $0,3 \text{ g/cm}^2$  y un tamaño de partícula inferior a 10 micras;

385 partes en peso de un homopolímero de cloruro de polivinilo con un valor K de 65, una densidad en masa de  $0,65 \text{ g/cm}^3$  y un tamaño de partícula inferior o igual a 150 micras;

10.

220 partes en peso de ftalato de dioctilo;

22 partes en peso de tall-oil (Loxiol W 502);

44 partes en peso de mercaptida de estaño;

15. 33 partes en peso de aceite de soja epoxidado;

11 partes en peso de sulfuro o seleniuro de cadmio (Marca registrada Cadmopurrot BNPM).

La pasta, que es de una consistencia adecuada para ser pulverizada, se prepara a  $20-30^\circ\text{C}$  empleando un agitador de elevada velocidad.

20.

Con el fin de obtener una capa de cobertura homogénea y completamente cerrada:

a) Deberá mantenerse la temperatura de operación;

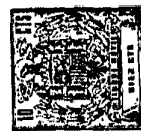
b) No deberá producirse prácticamente ningún gradiente de temperatura a través de las superficies del aparato, es decir, es necesario un calentamiento uniforme;

25.

c) La viscosidad de la capa de cobertura deberá ser superior a la viscosidad de la espuma.

#### C. Producción del núcleo de espuma

30. Después de la aplicación de la capa de cobertura



- según B, el molde se extrae de la cámara, se enfría, se cierra por medio de la sección de bastidor descrita en A y se reviste de acuerdo con B, excepto para una abertura de alimentación. El molde se mantiene oblicuamente mientras se efectúa el llenado, a través de esta
5. abertura, con 8.650 g aproximadamente de un granulado termoplástico que ha sido preespumado a una densidad de 0,86 g/cm<sup>3</sup>. El granulado tiene la siguiente composición (las cifras están basadas en 100 partes de compuesto de moldeo termoplástico):
- 10.
15. 100 partes en peso
- 20.
- 25.
- 30.
- (30,0 partes en peso de un polímero de injerto de 35 % en peso de estireno y 15 % en peso de acrilonitrilo sobre 50 % en peso de un copolímero de butadieno-estireno 90:10;
  - 70,0 partes en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo 70:30,  $\eta_1 = 0,60$  (solución al 0,5 % en dimetilformamida, a 20°C);
  - 2,0 partes en peso de la bis-estearil amida de etilendiamina;
  - 3,0 partes en peso de polipropilenglicol, peso molecular 1.800;
  - 2,0 partes en peso de azodicarbonamida.

La densidad en masa del granulado es de 520 g/l aproximadamente.

- El molde se cierra entonces completamente por medio de la última barra de la sección de bastidor y se



- introduce en una cámara de calentamiento en la cual y mediante una corriente de aire a una temperatura de 300°C, se calienta dicho molde a una temperatura de 180 a 185°C. Se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos aproximadamente, después de lo cual el molde se pulveriza con una pulverización de agua atomizada y el producto se extrae del molde.
- 5.

- El producto resultante es un artículo moldeado en forma de artesa que pesa 9,8 kg aproximadamente y que consiste en una capa de cobertura cerrada y un núcleo de espuma que tiene una densidad uniforme de 0,52 g/cm<sup>3</sup>.
- 10.

#### Ejemplos 2 - 5

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, pero empleando los siguientes granulados termoplásticos preespumados (las cifras están basadas en 100 partes en peso de composición de moldeo termoplástica):
- 15.

#### Ejemplo 2

20. (40,0 partes en peso de un polímero de injerto de 35 % en peso de estireno y 15 % en peso de acrilonitrilo sobre 50 % en peso de un copolímero de 95 % en peso de acrilato de butilo y 5 % en peso de metacrilamido-metilolmetiléter;
- 100 partes en peso
25. (60,0 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo 70:30,  $\eta_{sp} = 0,60$  (solución al 0,5 % en DMF a 20°C);
30. 2,0 partes en peso de la bis-estearilamida de etilendiamina;



3,0 partes en peso de un polipropilenglicol con un peso molecular de 3.000;

2,0 partes en peso de azodicarbonamida.

5. La densidad en masa del granulado es de 570 g/l.

Ejemplo 3

30,0 partes en peso del polímero de injerto descrito en el ejemplo 1;

10. 70,0 partes en peso de un copolímero 70:30 de  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo,  $\eta_{sp} = 0,65$  (solución al 0,5 % en DMF).

Los aditivos como en el ejemplo 1.

La densidad en masa del granulado es de 620 g/l.

15. Ejemplo 4

(35,0 partes en peso de un polímero de injerto de 14 % en peso de estireno, 5 % en peso de acrilonitrilo y 31 % en peso de metacrilato de metilo sobre 50 % en peso de polibutadieno;

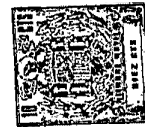
20.

100 partes en peso (60,0 partes en peso de un terpolímero de 28 % en peso de estireno, 11 % en peso de acrilonitrilo y 61 % en peso de metacrilato de metilo con una viscosidad intrínseca  $[\eta]_{sp}$  de 0,63 (solución al 0,5 % en DMF a 20°C).

25.

Los otros aditivos son iguales a los del ejemplo 1.

30. La densidad en masa del granulado es de 580 g/l.



- 100 partes en peso de un polímero de injerto de 87,5 % en peso de una mezola de 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo sobre 12,5 % en peso de un terpolímero de etileno-propileno (ter-componente: etilideno-norborneno) Nombre registrado: Epsyn;
5. 1,5 partes en peso de estearato cálcico;  
1,5 partes en peso de bis-estearilamida de etilendiamina;  
2,0 partes en peso de benzazimida.
10. La densidad en masa del granulado es de 640 g/l.
- En los ejemplos 2 a 5, se obtiene un artículo moldeado en forma de artesa que tiene una capa de cobertura completamente cerrada sobre todos los lados y un núcleo de espuma, cuyo artículo tiene una densidad uniforme practicamente igual a la densidad en masa del granulado usado como material de partida.
- 15.

#### Ejemplo 6

##### A. Molde

- Se emplea un molde de dos partes consistente en una camisa en forma de L y un núcleo en forma de L, tal y como se ilustra en la figura 1.
- 20.

El material usado para el molde es chapa de acero de 1,5 mm. Los detalles de la construcción del molde son iguales a los descritos en el ejemplo 1.

25. B. Preparación y formación de la capa de cobertura

Las partes del molde se introducen en una cámara de calentamiento cerrada y precalentada a 100°C con aire caliente. A continuación, se pulveriza una capa de pasta de PVC-plastificante, en un espesor de 0,8 a 1 mm, sobre las superficies internas de la camisa y del núcleo,

30.



a esta temperatura, usando una pistola de pulverizar. La pasta de PVC-plastificante tiene la siguiente composición:

5. 840,0 partes en peso de cloruro de polivinilo con un valor K de 70, una densidad en masa de  $0,65 \text{ g/cm}^3$  y un tamaño de partícula inferior a 10 micras;
- 735,0 partes en peso de cloruro de polivinilo con un valor K de 65, una densidad en masa de  $0,65 \text{ g/cm}^3$  y un tamaño de partícula menor o igual a 500 micras;
10. 42,0 partes en peso de tall oil (Nombre registrado: Loxiol W 502);
- 63,0 partes en peso de aceite de soja epoxidado;
- 105,0 partes en peso de laurato de bario-cadmio;
- 420,0 partes en peso de plastificante que puede estar reticulado (Nombre registrado Pleximon 701);
15. 105,0 partes en peso de ftalato de dioctilo;
- 84,0 partes en peso de marrón hierro (pigmento);
- y 8,0 partes en peso de peróxido de dicumilo.
- El peróxido fue añadido a la pasta acabada inmediatamente antes de pulverizarse sobre el molde.
20. El procedimiento es por otra parte igual al descrito en B del ejemplo 1.

#### C. Preparación del núcleo de espuma

- Después de la aplicación de la capa de cobertura de acuerdo con B, se extraen de la cámara las dos mitades del molde y una vez enfriadas a temperatura ambiente, el molde se coloca con una sección de bastidor (también revestida), en principio idéntica a la descrita en el ejemplo 1, pero dejando una abertura de alimentación. El
30. molde se mantiene oblicuamente mientras se llena, a través



de esta abertura de alimentación, con 7.400 g aproximadamente de un granulado termoplástico preespumado de la siguiente composición (las cifras están basadas en 100 partes en peso del compuesto de moldeo termoplástico):

5. (30,0 partes en peso de un polímero de injerto de 35 % en peso de estireno y 15 % en peso de acrilonitrilo sobre 50 % en peso de polibutadieno altamente reticulado;
10. 100 partes en peso (70,0 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo 70:30  $\eta_{sp} = 0,60$  (solución al 0,5 % en DMF a 20°C);
15. 2,0 partes en peso de bis-estearilamida de etilendiamina;
- 3,0 partes en peso de un polipropilenglicol de peso molecular 1000;
- 2,0 partes en peso de azodicarbonamida.
- Se añaden 0,5 partes en peso de bicarbonato sódico por 100 partes en peso de mezcla, antes de que la mezcla se combine de forma que después de la granulación, se obtiene un granulado preespumado con una densidad en masa de 520 g/l.
20. Por otra parte, el procedimiento es idéntico al descrito en el ejemplo 1. El producto extraído del molde es un artículo moldeado en forma de L que pesa 9,8 kg aproximadamente y que tiene un núcleo de espuma con una densidad uniforme de 0,52 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente. Este núcleo de espuma está completamente cubierto, en
25. todos sus lados, con una capa de cobertura consistente
- 30.



5. en un PVC que contiene predominantemente un plastificante polimérico. La cantidad de plastificante monomérico en la misma es tan pequeña que incluso en el caso de su migración, no son aceptadas las propiedades de la espuma adyacente.

#### Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del ejemplo 6 pero:

10. 1) El compuesto de moldeo termoplástico usado para producir el núcleo de espuma es un copolímero puro de estireno-acrilonitrilo ( $\eta_{sp} = 0,75$ ) en forma de un granulado preespumado. Los otros aditivos son iguales.
15. 2) El plastificante que puede estar reticulado, usado para producir la capa de cobertura, es trimetacrilato de trimetilpropano (Nombre registrado: Pleximon 786).

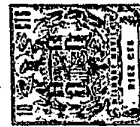
#### Ejemplo 8

##### A. Molde

20. El molde usado consiste básicamente en dos cajas, sirviendo la caja más grande como camisa la cual está inclinada sobre la caja más pequeña que es el núcleo. Un listón, en forma de barra plana, se extiende alrededor del exterior del borde de la caja pequeña usada como núcleo, con el fin de mantener la caja más grande en una posición física cuando ésta se inclina sobre la caja más pequeña. Dimensiones:
- 25.

	Altura	Ancho	Profundidad
Caja pequeña (núcleo hueco)	760	325	305 mm
Caja grande (camisa)	790	355	320 mm

30. Ambas cajas están hechas de piezas de chapa de acero de 1,5 mm soldadas entre sí y están reforzadas



por un corset fabricado a partir de una sección cuadrada hueca con dimensiones exteriores de 30 x 30 mm para mantener su forma.

5. Para llenar el molde, la caja más pequeña, que tiene una inclinación de 2° sobre 4 lados para facilitar la separación del molde, se coloca con su abertura de alimentación hacia abajo sobre una mesa de sacudidas.
10. La caja grande empleada como camisa está construida como una caja plegable. El molde se monta doblando primeramente los cuatro lados de la caja más grande alrededor de la caja más pequeña en forma de una banda, de modo que se acopla una ranura de 5 mm de profundidad en el interior de la caja exterior sobre la barra plana que forma el borde de la caja interna. Las superficies laterales de las cajas, que son casi paralelas, tienen una distancia media entre ambas de 15 mm. El fondo de la caja exterior se dobla entonces hacia abajo y se sujeta a los tres lados restantes. El huelgo entre los fondos de las dos cajas es también de 15 mm (véase figura 3).
- 15.

20. B. Producción de la capa de cobertura

- La caja interna (núcleo) y caja externa sin doblar (camisa) se calientan a 120°C aproximadamente mediante un calentamiento por radiaciones infra-rojas. Se forma una capa de cobertura de 1 a 1,6 mm de espesor aplicando la siguiente pasta con una paleta:
- 20.

2.030 partes en peso de una pasta especial de cloruro de polivinilo que tiene un valor K de 70-74 (Nombre registrado Geon 121);

- 870 partes en peso de ésteres alquílicos (C<sub>15</sub>) de ácido sulfónico de fenol y cresol;
- 25.



17 partes en peso de una mezcla de dilaurato de bario-cadmio;

8 partes en peso de aceite de soja epoxidado;

y 4 partes en peso de óxido de cromo (pigmento).

5. El revestimiento se calienta con los radiadores infra-rojos durante 5 minutos aproximadamente hasta que termina el proceso de gelificación de modo que la capa pierde su pegajosidad y las partículas de granulado pulverizadas sobre la misma no se adhieren ya a dicha capa.
- 10.

C. Preparación de la espuma

- Después de la aplicación de la capa según B, el molde se monta en una mesa de sacudidas en la forma descrita en A. El molde se llena con el granulado pre-espumado descrito en B. 1) antes de cerrar la placa de fondo. La tabla de sacudidas se pone brevemente en vibración varias veces durante el proceso de llenado hasta que finalmente la cavidad del molde se llena uniformemente con 6.570 g de granulado. El molde se cierra entonces con la placa de fondo y se introduce en un horno de aire en circulación que se encuentra a una temperatura de 450°C aproximadamente. El calentamiento, enfriamiento y separación del producto del molde, se llevan a cabo en la forma descrita en el ejemplo 1. El artículo moldeado una vez acabado pesa 9.500 g aproximadamente.
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de de-

30.



talle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 29 523.8 de 15 de junio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS MOLDEADOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
- 1.- Procedimiento para la producción de artículos moldeados, caracterizado porque comprende aplicar un polímero de cloruro de vinilo que contiene un plastificante a las superficies internas de un molde que se ha precalentado a una temperatura de 30 a 150°C, llenar completamente el molde con gránulos de un polímero termoplástico o elástico-termoplástico que contiene un agente expansionante y calentar el molde a una temperatura de 150 a 270°C hasta que el polímero de cloruro de vinilo que contiene un plastificante forma una capa de cobertura homogénea B y hasta que el polímero termoplástico o elástico-termoplástico forma un núcleo espumado A que tiene una densidad uniforme de 0,2 a 0,8 g/cm<sup>3</sup> o que tiene zonas de diferentes densidades uniformes en la gama de 0,2 a 0,8 g/cm<sup>3</sup>.

- 30.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo que contiene un plastificante se aplica al molde mediante revestimiento con brocha, con paleta o mediante pulverización.



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el núcleo A consiste en un polímero de (1) 5 a 60 % en peso de un polímero de butadieno o isopreno, elástico como el caucho, que contiene hasta
5. 50 % en peso, copolimerizado, de estireno, acrilonitrilo o un éster de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico o un acrilato de polialquilo o un cis- ó trans-polipentenámero o un terpolímero de etileno-propileno que no contiene más del 10 % en peso de ter-componente;
10. (2) 95 a 40 % en peso, polimerizado, de (a) estireno, alquilestireno, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos y (b) estireno, acrilonitrilo, alquilacrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos, en una proporción en peso de (a) : (b) del orden de 95 : 5 a
15. 50 : 50; y en donde los monómeros (2) han sido completa o parcialmente polimerizados en presencia de polímero (1) y un residuo de los monómeros (2) ha sido añadido en forma de un copolímero preparado por separado.

- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de cobertura B consiste en un polímero de cloruro de vinilo que contiene plastificante y que tiene la siguiente composición: (a) de 30 a 85 % en peso de un copolímero de cloruro de vinilo que contiene hasta 20 % en peso de co-
20. monómeros con un valor K de acuerdo con Fikentscher de
25. 55 a 80, que es adecuado para la preparación de un plastisol; o una mezcla de 90 a 30 % en peso de un polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor K de 55 a 80 y un tamaño de partícula de 0,2 a 50 micras, y de 10 a
30. 70 % en peso de un polímero de cloruro de vinilo que tie-



ne un valor K de 55 a 80 y un tamaño de partícula de 50 a 500 micras; (b) de 70 a 15 % en peso de un plastificante monomérico saturado o insaturado, o mezclas de los mismos, en los cuales los polímeros de cloruro de vinilo no son totalmente solubles.

5.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente expansionante es azodicarbonamida o 1-sulfohidrazida.

10.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente expansionante es benzazimida.

15.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente expansionante es un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado que tiene un punto de ebullición inferior a la temperatura de transición de segundo orden del polímero empleado.

20.

8.- Procedimiento para la producción de artículos moldeados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN. 1972

25.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gola Fernández

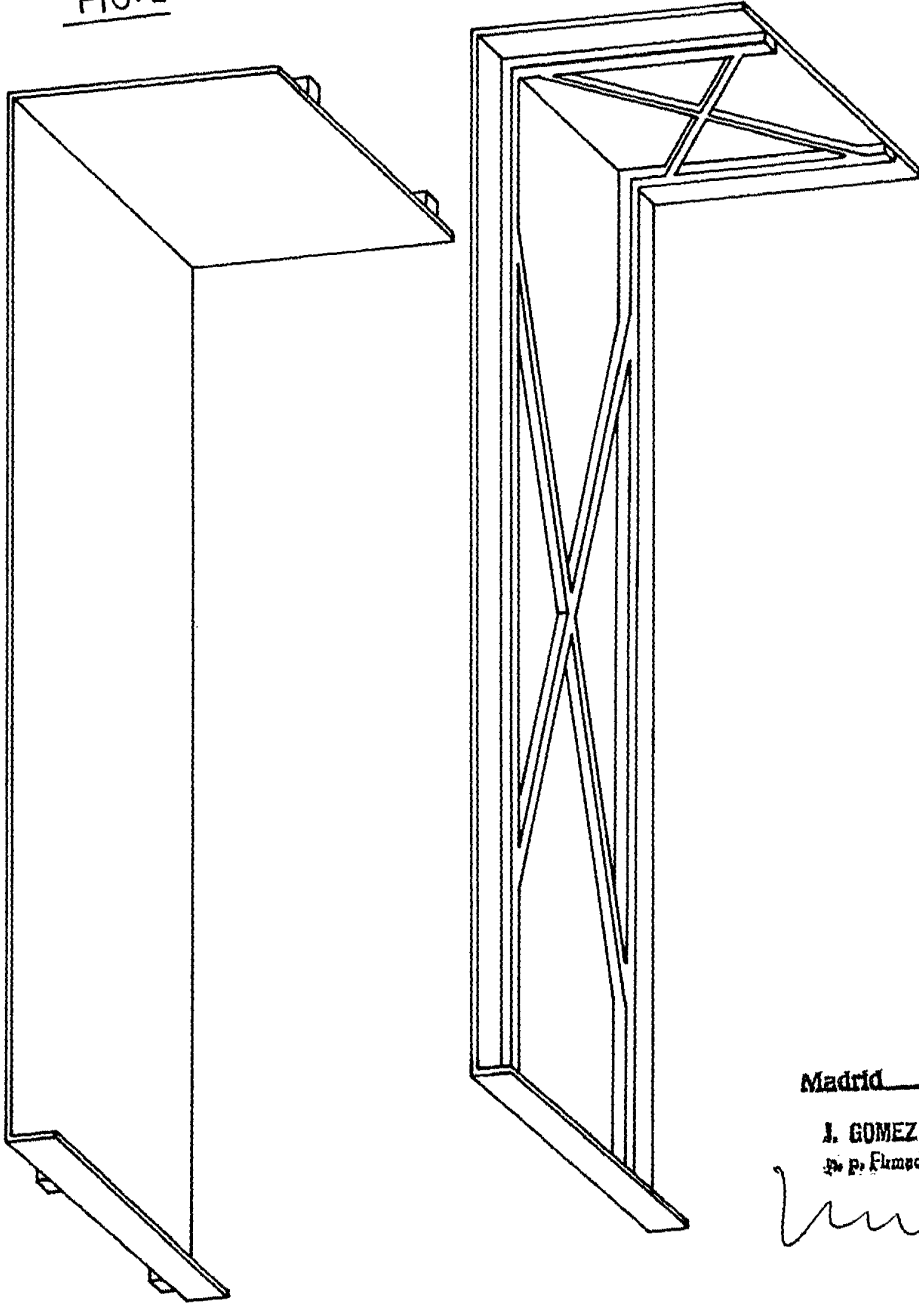
403902



ESCALA  
VARIABLE

FIG.1

FIG.2



15 JUN. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
c/ P. Flores de L. Gaceta Fernández

403902

15 JUN 1972

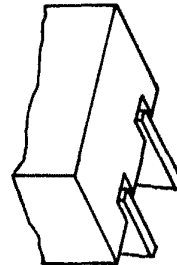
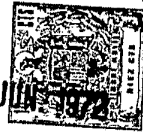


FIG. 3

ESCALA  
VARIABLE

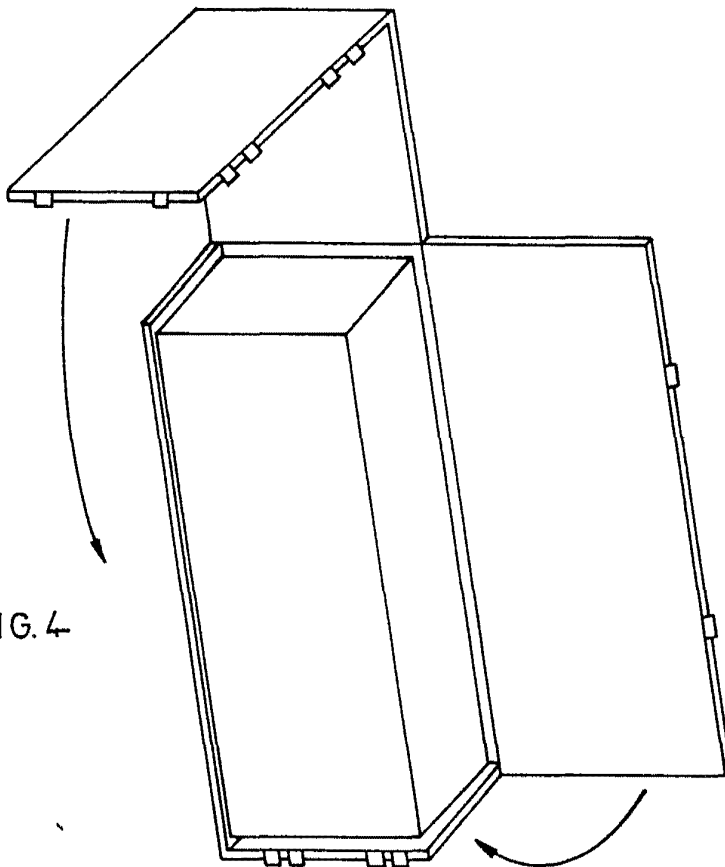


FIG. 4

15 JUN. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOYET  
C/ de Elcano, 4. Casco Fortificado