

11-26-64

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 033-Sp.

3.ª CLASE

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS ESPUMADOS DE MATERIALES SINTETICOS TERMOPLASTICOS.

--- Inv. Cl.: 6087, 6088

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

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de artículos celulares y porosos, mediante el uso de agentes propulsores a base de anhídrido de ácido ureadicarboxílico, que en caso dado, en combinación con agentes disociadores de agua. Especialmente, la invención proporciona materiales espumados de

**POOR
QUALITY**

productos sintéticos termoplásticos.

5 Ya se conoce la obtención de materiales espumados a partir de productos sintéticos termoplásticos incorporando en el material sintético un agente propulsor orgánico o aplican-
do por tambor sobre un granulado de material sintético un
agente propulsor o mezclando homogéneamente con un polvo de
material sintético que, a temperaturas, bajo las cuales el
material sintético plastifica, se descompone bajo desarrollo
de gas. En la literatura se han descrito distintas clases de
10 compuestos para esta finalidad de empleo, por ejemplo, carbonatos y bicarbonatos, nitrilos, hidruros, peróxidos, derivados del ácido oxálico, úreas y compuestos similares, compuestos azóicos, hidrazinas, semicarbazidas, azidas, compuestos N-nitroso, triazoles y otros (véase Kunststoffe 62 (1972),
15 cuaderno 10, páginas 687 - 689).

Las sustancias de esta clase de compuestos presentan, sin embargo, ciertas deficiencias, por las cuales queda limitada su utilización como agente propulsor. Por ejemplos, de los agentes de propulsión se pueden disociar productos de
20 disociación de reacción ácida o bien alcalina o de efecto tóxico. Los residuos de descomposición pueden actuar como decolorantes, lo que repercute desventajosamente en una serie de terrenos de aplicación. Al emplear azodicarbónamida, el agente de propulsión más frecuentemente empleado en la prácti-
25 ca, se presenta amoníaco con los gases de descomposición, lo que conduce a corrosión en los moldes de metal utilizados para la fabricación de las espumas. Además, por ejemplo, en el proceso de colada por inyección de termoplastos, que contienen agente de propulsión, se observa una molesta formación de re-
30 vestimiento en el molde, que se debe a los residuos de descom

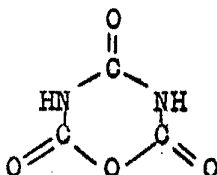
posición que se han formado.

Otra característica de diferenciación esencial de los distintos agentes de propulsión es su temperatura de descomposición, bajo la cual se libera el gas propulsor necesario para el proceso de espumación. El punto de descomposición puede encontrarse aquí, debido al material sintético o debido a otras sustancias agregadas al material sintético, por encima o por debajo del punto de descomposición que se determinó para el agente de propulsión puro.

El cometido de la invención era desarrollar un agente de propulsión, que en su descomposición no suministre productos de descomposición de efecto corrosivo, decolorante y de olor desagradable o tóxico, y que sea adecuado para la fabricación de termoplastos espumados, que se elaboran dentro de un margen de temperaturas entre 150°C y 350°C.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un agente propulsor, compuesto de anhídrido de ácido úrea-dicarboxílico en caso dado en combinación con compuestos disociadores de agua y/o agentes de propulsión conocidos y/o compuestos, que reducen la temperatura de descomposición del agente propulsor o que aceleran el proceso de descomposición.

El anhídrido de ácido ureadicarboxílico está caracterizado por la siguiente fórmula



El compuesto se obtiene según un procedimiento descrito en Monatshefte der Chemie, tomo 97, página 342 (1965).

Como compuestos disociadores de agua se pueden emplear sales que contienen agua de cristal, tales como las que se mencionan como ejemplo en la enumeración a continuación: metaperborato sódico, tetraaperborato sódico, citrato sódico, 5 ortofosfato sódico, metasilicato trisódico, sulfato sódico (sal de Glauber), tartrato sódico, tartrato sodio-potásico, metaborato sódico xH_2O , metaborato de magnesio, carbonato de magnesio básico, ortofosfato de magnesio secundario, ortofosfato de magnesio terc., sulfato de magnesio, tartrato de mag- 10 nesio, benzoato de calcio, metaborato de calcio, citrato de calcio, lactato de calcio, sulfato de calcio (yeso natural), tartrato de calcio, sulfato de cinc, ortofosfato de cinc terc., sulfato de aluminio, sulfato de Al-K, sulfato de Al-Na, sulfato de aluminio.

15 Como compuestos disociadores de agua se pueden emplear también los ácidos carboxílicos o bien sus derivados, tales como sales amónicas o amidas. Como ejemplo sean mencionados: ácido tereftálico, ácido ftálico, amida de ácido ftálico, ftalato amónico, ácido benzóico, amida de ácido benzóico, 20 benzoato amónico, ácido succínico, amida de ácido succínico y succinato de amonio.

El anhídrido que se forma en la disociación de agua de los ácidos carboxílicos ofrece además una ulterior ventaja. El amoníaco indeseado que se forma en algunos agentes de propulsión o mezclas de agentes de propulsión durante la termólisis se liga químicamente en forma irreversible por la reacción (por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico a imida de ácido ftálico). Como en la formación de imida ftálica a partir de anhídrido de ácido ftálico y amoníaco o bien una amina, se 25 forma agua, se puede emplear en el caso de un producto de des 30

composición suministrador de amoníaco o amina, por ejemplo, en lugar de ácido ftálico también anhídrido de ácido ftálico.

5 Agentes propulsores ya conocidos son, por ejemplo, las sulfo- o bien disulfhidrazidas tales como difenilsulfon-
3,3'-disulfhidrazida ó 4,4'-oxibis-(bencenosulfhidrazida),
azodicarbónamida, en caso dado empleando simultáneamente los
agentes aceleradores del proceso de descomposición conocidos,
usuales en el mercado, preferentemente a base de compuestos
10 de Zn, Cd o Pb tales como óxido de cinc, estearato de cinc,
laurato de cinc, estearato de cadmio, laurato de cadmio, es-
tearato de plomo, ftalato de plomo dibásico, fosfito de plomo
dibásico; 5-morfolil-1,2,3,4-tiazol; trihidrazinotriazina,
benzazimida, bisbenzazimida; anhídrido de ácido isatóico y
bicarbonato sódico.

15 Los distintos componentes de la mezcla de agente de
propulsión se pueden mezclar entre sí en proporciones cuanti-
tativas arbitrarias. El agente de propulsión de la presente
invención se compone, sin embargo, preferentemente de un 10
a 100 % en peso, preferentemente un 35 a 80 % en peso de anhí-
20 drido de ácido ureadicarboxílico, un 0 a 90 % en peso, prefe-
rentemente un 20 a 65 % del compuesto disociador de agua y un
0 a 90 % en peso, preferentemente un 0 a 45 % en peso de agen-
tes de propulsión conocidos.

25 La siguiente tabla indica los rendimientos en gas
del anhídrido de ácido ureadicarboxílico - denominado a con-
tinuación como A - con distintos aditivos:

Disociación de gas en artesa neumática,

Velocidad de calentamiento 1,3°C/min

Comienzo del calentamiento de la muestra: 100°C

Cantidad pesada: 1 g de A + x g de aditivos

| | Mezcla de agente propulsor: Nº. 1 g de A + x g de aditivos | Gas efectivamente disociado cc | a temperatura máxima mg (°C) | Δ cc de gas con respecto a A sin aditivo | Δ % de gas con respecto a A sin aditivo |
|----|---|-----------------------------------|------------------------------------|--|---|
| 5 | | | | | |
| 10 | 1. sin aditivo | 164 | 200 | + 0 | + 0 |
| | 2. 0,1 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 203 | 200 | + 39 | + 23,8 |
| | 3. 0,2 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 210 | 185 | + 46 | + 28,0 |
| | 4. 0,316 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 230 | 173 | + 66 | + 40,2 |
| | 5. 0,2 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 219 | 180 | + 55 | + 33,5 |
| 15 | 6. 0,289 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 209 | 180 | + 45 | + 27,4 |
| | 7. 0,5 g de Na-citrato. 5 1/2 H_2O | 228 | 147 | + 64 | + 39,0 |
| 20 | 8. 0,72 g de $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ | 194 | 180 | + 30 | + 18,3 |
| | 9. 0,33 g de SiO_2 (Aerosil) | 170 | 200 | + 6 | + 3,6 |
| | 10. 0,33 g de ZnO | 177 | 190 | + 13 | + 7,9 |
| | 11. 0,33 g de MgO | 183 | 200 | + 19 | + 11,6 |
| 25 | 12. 1 g de difenilsulfon-3,3'-disulfonhidrazida | 110 | 157 | | Comparación |
| 30 | 13. 1 g de 4,4'-oxibis-(bencenosulfonhidrazida) | 124 | 165 | | |
| | 14. 0,5 A 0,5 de 12. | 207 | 154 | + 70 ^{x)} | + 51,1 |

| | | | | | | |
|----|-----|---|-----|-----|--------------------|--------|
| | 15. | 0,5 A 0,46 de 13. | 180 | 160 | + 41 ^{X)} | + 29,5 |
| | 16. | 0,248 g de Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O | 227 | 180 | 63 | 38,41 |
| 5 | 17. | 0,66 g de CaSO ₄ · 2H ₂ O | 229 | 185 | 65 | 39,63 |
| | 18. | 0,285 g de Al ₂ (SO ₄) 3.18 H ₂ O | 215 | 180 | 51 | 31,09 |
| 10 | 19. | 0,296 g de NaBO ₂ · H ₂ O 2·3 H ₂ O | 211 | 180 | 47 | 28,65 |
| | 20. | 0,244 g de Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O | 196 | 190 | 32 | 19,51 |
| | 21. | 1,278 g de ácido ftálico | 278 | 180 | 109 | 66,4 |

15 X) Δ cc de gas en comparación con los rendimientos en gas teóricos de la mezcla.

cc de gas teórico para 14. = 137 cc

15. = 139 cc

20 De la tabla se desprende el buen rendimiento del gas del anhídrido de ácido úrea-dicarboxílico así como el efecto incrementado de los aditivos.

25 Con ayuda del agente propulsor de la presente invención se pueden fabricar objetos celulares y porosos, especialmente materiales espumados de productos sintéticos termoplásticos.

30 Como productos sintéticos termoplásticos sean mencionados como ejemplo: poliestireno, polietilostireno, poliamicida, policarbonato, polisulfona, polietilentereftalato, polibutilentereftalato, óxido polifenilénico, polimetacrilato, polimetacrilonitrilo, poliacrilonitrilo, polietileno, cloruro de polivinilo, materiales sintéticos a base de ésteres de celulosa, copolímeros de los componentes arriba mencionados,

5 polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), mezclas de polisulfona y estireno-acrilonitrilo o polímeros de ABS, mezclas de policarbonato y polímeros de ABS, mezclas de cloruro de polivinilo y polímeros de ABS o bien de estireno-acrilonitrilo.

10 El agente de propulsión de la presente invención se agrega preferentemente en cantidades de un 0,01 a 30, con especial preferencia de 0,1 a 10 % en peso, referido al material sintético. Sin embargo, también se puede dosificar en cualquier otra cantidad usual para el especialista. La adición correspondiente depende, en detalle, de las necesidades que el especialista imponga al objeto a espumar.

15 La obtención de la mezcla de material sintético-agente de propulsión se puede realizar según distintos métodos, todos basados en un proceso de mezcla.

20 Así, se puede realizar la obtención, por ejemplo, en un mezclador oscilante. Aquí se aplica primeramente en un tambor el facilitador de la adhesión, por ejemplo, butilesteato, homogéneamente sobre el granulado de material sintético. Seguidamente se agrega el agente de propulsión. Después de un ulterior tiempo de mezcla se reparte éste igualmente sobre la superficie del material sintético.

25 Otra posibilidad consiste en mezclar el agente de propulsión pulverulento íntimamente con el material sintético pulverulento en un mezclador de caldera de giro lento.

30 Además, del agente de propulsión y de un termoplasto que funda o bien plastifique por debajo de la temperatura de descomposición del agente de propulsión (por ejemplo, etileno-acetato de vinilo) se puede preparar un concentrado de agente de propulsión (máquinas de elaboración: cilindros, ama

sadores, extrusionadoras), que en tonces se agrega al material sintético a espumar.

Otra posibilidad para la obtención de la mezcla de material sintético-agente de propulsión consiste en la dosifi-
5 cación directa del agente de propulsión pulverulento al embudo de la extrusionadora o bien de la máquina de colada por inyección, donde, análogo a la técnica del teñido en seco de los materiales sintéticos, se aplica sobre la superficie de los termoplastos.

10 El agente de propulsión de la presente invención se puede emplear asimismo en combinación con agentes auxiliares conocidos tales como agentes de nucleización o bien formadores de gérmenes (por ejemplo, talco, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $ZnCO_3$, $CaSO_4$, $NaHCO_3$, polvos de politetrafluoretileno, polvos de
15 polihexafluorpropileno), materiales de carga (por ejemplo, fibras de vidrio, $CaCO_3$, $MgCO_3$, creta, caolina, TiO_2), lubricantes (por ejemplo, ceras, parafinas, ésteres de ácido graso), estabilizadores (por ejemplo, absorbedores de los rayos ultra violetas, estabilizadores de la luz y del calor), facilitadores
20 res de la adhesión (por ejemplo, aceite de parafina, plastificantes, estearato de butilo, soluciones de resina), materiales de soporte (por ejemplo, SiO_2 , MgO , ZnO , $ZnCO_3$), peróxidos, pigmentos, colorantes, antioxidantes y/o antiozonantes, pudiéndose agregar los agentes auxiliares directamente al agente
25 te de propulsión o a la mezcla de material sintético.

Para la obtención de los objetos celulares y porosos se calientan las mezclas de agente propulsor-material sintético a temperaturas de $150^{\circ}C$ a $350^{\circ}C$, preferentemente de $160^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$, produciendo la descomposición del agente propulsor una espumación del material sintético. La temperatura
30

empleada, en cada caso especial, depende de los márgenes de elaboración del termoplasto en cada caso.

Como ejemplos de objetos celulares y porosos sean mencionados:

5 Carcasas para la industria de la radio y fonografía, tales como carcasas para radio y televisores, cajas para bandas de sonido, placas de fondo, paredes delanteras y traseras amortiguadoras, chasis de tocadiscos, cajas de altavoces.

10 Muebles espumados y piezas de muebles de toda clase tales como sillas para niños, armarios, muebles de oficina, tablas de suplemento.

Mangos espumados para cubertería, marcos de cuadros, imitaciones de madera de toda clase, armarios de conmutación, carcasas.

15 Artículos de deporte, raquetas de tenis de mesa, golpeadores para pelotas, esquís de agua, núcleos de esquís.

Artículos de extrusión, perfiles espumados de toda clase, tuberías, madera sintética.

20 El objeto de la invención se explica mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

25 Una mezcla de 1000 partes en peso de poliestireno y 2 partes en peso de estearato de butilo se mezclan en un mezclador oscilante durante 15 minutos. Después de este tiempo se agregan 5 partes en peso de anhídrido de ácido ureadicarboxílico y se reparte homogéneamente continuando la mezcla. A continuación se espuma la mezcla total en una máquina de inyección por colada de tornillo sinfín a temperaturas de

220 - 240°C a cuerpos conformados de 9 mm de espesor. Se obtiene una espuma de poros finos con estructura espumada regular y un peso específico de 0,58 g/cm³.

Ejemplo 2

5 En un mezclador oscilante se prepara una mezcla de
1000 partes en peso de polímero de ABS y 5 partes en peso de
estearato de butilo como facilitador de la adhesión mezclan-
do durante un tiempo de 15 minutos. Después de este tiempo se
agregan 5 partes en peso de anhídrido de ácido ureadicarboxí-
lico y 2 partes en peso de MgSO₄·7H₂O y continuando la mezcla
se reparte homogéneamente sobre la superficie del ABS. La
mezcla así obtenida se espuma a continuación en una máquina
de colada por inyección de tornillos sinfín con temperaturas
en la masa de 240°C a cuerpos conformados de 9 mm de espesor.
15 Se obtiene una espuma de poros finos con una estructura regu-
lar en la espuma y un peso específico de 0,60 g/cm³.

Ejemplo 3

 Análogo al ejemplo 2 se espuma poliamida mediante
5 partes en peso de anhídrido de ácido ureadicarboxílico y
1 parte en peso de óxido de cinc como soporte. Se obtiene un
20 material espumado de poros finos con un peso específico de
0,58 g/cm³.

N O T A.-

 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
25 así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no al-
teren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patente presentada
30 en Alemania, bajo el número P 24 52 740.0, de fecha 7 de No-

viembre de 1974, acogiéndose 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 LA OBTENCION DE ARTICULOS ESPUMADOS DE MATERIALES SINTETICOS TERMOPLASTICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de artículos espumados de materiales sintéticos termoplásticos, caracterizado porque el material sintético termoplástico se mezcla con un agente de propulsión que contiene anhídrido de ácido ureadicarboxílico, en caso dado en combinación con compuestos disociadores de agua y/o agentes de propulsión conocidos y la mezcla se espuma a temperaturas de 150 a 350°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se calienta a temperaturas de 160 a 300°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de propulsión se emplea una mezcla de 10 a 100 % en peso de anhídrido de ácido ureadicarboxílico, 0 a 90 % en peso de compuestos disociadores de agua y/o 0 a 90 % en peso de agentes de propulsión conocidos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de propulsión se emplea una mezcla de un 35 a 80 % en peso de anhídrido de ácido ureadicarboxílico, 20 a 65 % en peso de compuestos disociadores de agua y/o 0 a 45 % en peso de agentes de propulsión conocidos.

5.- Procedimiento para la obtención de artículos espumados de materiales sintéticos termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

- 6 NOV 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GÓMEZ ~~Alcalá~~ ~~1975~~
D. P. Fernando L. Góme Alcaá