

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	444996	13 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8K	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ESPUMANTES PARA POLIMEROS CELULARES"		
CC CEDIDA 19 ENL. 1977		
71 SOLICITANTE (S)		
HEBRON, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Avda. Estación - LA LLAGOSTA (Barcelona)		
72 INVENTOR (ES)		
D. HORACIO ABELLAN DAIMAU		
73 TITULAR (ES)		
HEBRON, S.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la modificación de un agente de expansión químico, el azodicarbonamida también conocido como 1,1' azobisformamida.

El azodicarbonamida es un agente de expansión químico frecuentemente utilizado en la obtención de espumas de polímeros termoplásticos y termoestables así como en caucho naturales y sintéticos.

Por su temperatura de descomposición a la cual se genera el gas espansor (mezcla de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono) del orden de 202 a 210°C, este producto debe ser activado con productos que modifiquen esta temperatura rebajándola a niveles más bajos, por mediación de productos llamados activadores.

Los activadores son ordinariamente óxidos metálicos u organosales metálicas, alcalino o alcalinotérreas que reaccionan con el azodicarbonamida formando un complejo inestable generalmente de punto de descomposición menor que el producto puro inicial.

El inconveniente en estas formulaciones es la formación de subproductos de descomposición entre los que se encuentran la biurea, ácido cianúrico, ácido cianico, urazol, ciamelide y amoníaco que producen corrosiones en los elementos metálicos que forman parte de las máquinas de transformación como son los husillos, hileras y moldes, así como también fenómenos de depósitos de materiales incompatibles con el polímero en los elementos de transporte y salida de las máquinas transformadoras (extrusoras e inyectoras) como

son los husillos, camisas, hileras y boquillas.

Otro efecto notable en el uso de azodicarbonamida es la relación tamaño de partícula y estructura celular, en la que hasta ciertos límites de división contra menor es el tamaño del agente de expansión menor, mas cerrada y uniforme es la estructura celular.

Este efecto se puede potenciar con el uso de ciertos aditivos que reciben el nombre general de nucleantes o nucleadores.

10. Las modificaciones posibles del azodicarbonamida van, por lo tanto dirigidas a evitar o siminuir los problemas de temperatura de descomposición, corrosión, deposito y nucleación inherentes al producto.

15. Para obtener combinaciones "in situ" se pueden usar como activadores coordinados al azodicarbonamida para formar un compuesto modificado productos del tipo oxido metalico, alcalino o alcalinoterreo que actue a la vez como activador y neutralizador de los acidos que se forman en la descomposición (acido cianurico, acido cianico e isocianico)

20. del tipo oxido de cinc, oxido de cadmio e hidroxidos como el sódico, potasico, barico (mono y octo hidratados) y carbonatos y bicarbonatos alcalinos. Asimismo se pueden utilizar oxidos organometálicos como el oxido de dibutilestaño, oxido de dioctilestaño, compuestos nitrogenados como urea,

25. tiourea, aminas, etanolaminas, ftalimida, ftalimida potasica, hidrazidas aromaticas, alcoholes del tipo glicerina, pentaeritrol, sorbitol, manitol, etilen-glicol, dietilen-glicol, propilenglicol, trimetilolpropano y algunos fenoles y organosales de plomo, plomo-cinc, cadmio y cadmio-

-cino.

- Para obtener una mejora en la capacidad de nucleación del azodicarbonamida se pueden asociar productos que forman compuestos binarios o ternarios con la misma aumentando el poder de nucleación, uniformidad de celdilla y estructura celular tales como ciertos tipos de silices precipitadas, silices tratadas exteriormente (silanizadas), siliconas, bentonitas, silicoaluminatos sodicos, acidos organicos, citrico, tartarico; ftalimida y derivados, imidas ciclicas y almidones.

- Para la formación de combinaciones encaminadas a evitar o paliar la corrosión y la tendencia a los depósitos de material anteriormente reseñados se pueden utilizar imidas, etanolamidas, ciertos acidos silicicos, organosales metalicas de acidos lineales insaturados y esterres y acidos insaturados.

- Otros compuestos utilizados para conseguir a la vez de la expansión una reticulación de la espuma consiguiendose una estabilidad dimensional elevada y una minima contracción del acabado, son del tipo resina fenol-formaldehido, urea-formol, melamina-formol, poliacetalicas, epoxidicas base epiclorhidrina-bisfenol etc. con los correspondientes catalizadores de curado.

- Con objeto de facilitar la explicación, los siguientes ejemplos muestran algunos casos de realización, con caracter ilustrativo y no limitativo de la invención:

EJEMPLO Nº 1

Un compuesto expandente se prepara combinando los productos siguientes:

1,1'azobisformamida	60-90 partes
Sulfonil hidrazida aromatica	20-5 partes
oxido de cinc	5-1 partes
Acido silico precipitado	15-4 partes

5. Estos productos se pueden combinar en un molino de bolas o en un mezclador en uve con refrigeración.

La temperatura final no debe sobrepasar los 30°C

Se obtiene un producto amarillo anaranjado con una η_{sp} de descomposición de 140° a 180°.

10. EJEMPLO N° 2

Un compuesto expandente se prepara combinado los productos siguientes:

15. En un reactor vitrificado se introducen 147 gr. (1 mol) de ftalimida pura exenta de metales pesados y 1500 ml de alcohol etilico, se agita en frio y se añaden 75gr: (1,5 mols) de hidrato de hidracina se calienta en reflujo y se tiene a esa temperatura durante 5 minutos. Se añade 500 ml de agua y se enfria a unos 50°C. La solución obtenida de un color amarillo-transparente se vierte sobre 5 l. de agua y se deja cristalizar. Se filtra obteniendose 81gr. 20. de n-amino ftalimida; rendimiento aproximado de 50-45 %.

25. En una mezcladora lenta de cuba giratoria se introducen de 50 a 80 partes de 1,1'azobisformamida previamente mlturada a un tamaño de partícula entre 12 y 4 μ . Una suspensión de 5 partes de n-amino ftalimida y 5 partes de oxido de cinc micronizado en 20 partes de un solvente de punto de ebullición inferior a 100°C. (cloroformo, tricloroetileno, alcohol metilo, benceno etc.) y de 30 a 10 partes de una silice o acido silico de tamaño de partícula

comprendido entre 3 y 50 u. Se tiene en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Se descarga y se elimina el solvente en estufa de vacío a 50°C.

5. El producto seco se molió a un tamaño de partícula del orden de 10-7 u. El producto resultante es un polvo amarillo-anaranjado voluminoso con una temperatura de descomposición del orden de 180°C.

EJEMPLO Nº 3

10. Similar al ejemplo anterior pero añadiendo en la mezcladora lenta de 15 a 20 partes de 1,1 azobisformamida de 10-15 partes de una sal de cadmio como el octoato de cadmio al 10% en xileno, se agita $\frac{1}{2}$ hora y se añade en frío 5 partes de bicarbonato sódico micronizado, 30 partes de sílice precipitada con un tamaño de partícula de 30 a 15. 80 u y 5 partes de ftalimida, se agita $\frac{1}{2}$ hora más a temperatura ambiente y se añaden 10 partes de monoestearato de glicerina y 20 partes de resina líquida de epíclorhidrina-bisfenol de viscosidad 8.000-12.000 cps, lentamente de modo que la temperatura no sobrepase los 40°C. se deja en- 20. friar y se descarga.

La pasta obtenida es un agente de expansión entrecruzador con una temperatura de activación entre 160° y 180°.

25. Los productos obtenidos según se describe en los ejemplos anteriores son aplicables en la espumación por extrusión e inyección de PVC, polietileno alta y baja densidad, poliestireno, polipropileno, caucho natural, caucho termo plástico y otros.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, lo que se declara nuevo y de propia invención comprendiendo las siguientes reivindicaciones.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones espumantes para polimeros celulares, especialmente aptas para la espumación por extrusión e inyección de PVC, polietileno de alta y baja densidad, poliestireno, polipropileno, caucho natural y termoplástico y similares, carac-
10. terizado por constituirse una combinación formada por 60 a 90 partes, de una azodicarbonamida, o lo que es igual 1,1'-azobisformamida, con agentes modificadores de la misma, esencialmente constituidos por 1 a 20 partes de un formador de complejos inestables con la azodicarbonamida,
15. integrado por un activador de la descomposición del espansor a temperaturas bajas y neutralizante de los acidos formados en ella, preferentemente del tipo de óxidos metálicos u organosales metálicas y con 4 a 30 partes de productos formadores de compuestos binarios o
20. ternarios con la azodicarbonamida, integrados a su vez por agentes potenciadores de la nucleación y reguladores de la estructura celular, en presencia, opcionalmente, de 0 a 20 partes de aditivos como agentes anticorrosivos, reticulantes y catalizadores de curado; en cuya realiza-
25. ción se mantienen los componentes en forma sólida a menos de 50 micros en un proceso de homogeneización completa refrigerando a una temperatura inferior a 50°C, durante al menos 1 hora y, eventualmente, parte de dichos componentes al estado líquido, en suspensión o disolución si se desea

el producto sólido en forma de pasta.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque una calidad de activadores formadores de complejos inestables con la azodicarbonamida, se seleccionan óxidos alcalinos o alealinotérminos, óxidos de cinc o de cadmio; hidroxidos de sodio, potasio ó bario; carbonatos y bicarbonatos alcalinos.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque también en calidad de activador, se seleccionan el óxido de dibutil ó dioetil-estaño, urea, tiourea, ftanolamina, ftalimida, ftalimida potásica, hidrazidas aromáticas, glicerina, pentaeritrol, sorbitol, manitol, etilenglicol, distilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, fenoles y organosales de plomo, plomo-cinc, cadmio-cinc.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse en calidad de agentes potenciadores de la nucleación y reguladores de la estructura celular, sílices precipitadas o silanizadas, siliconas, bentonitas, silicoaluminatos sódicos, ácidos cítrico, tartárico, ftalimidias y derivados, imidas cíclicas y almidones.

20. 5.- Procedimiento para la preparación de composiciones espumantes para polímeros celulares.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 8 páginas foliadas y escritas a máquina por una solade sus caras.

Madrid, a 7 FEB. 1976

p.a.

JAMÉ IZERN

D. F.

Director: JCSE L. MCRA