



ESPAÑA

| | | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|-------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NÚMERO | 449816 | 12 | A1 |
| 21 | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 14 JUL 1976 | | |

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|---------------|----|---------|----|----------------------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NÚMERO | | | | |
| | P 25 31 630.7 | | 15.7.75 | | República Federal Alemana. |

4 MAYO 1977

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | G01G 85 | | |

| | |
|----|--|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OBJETOS ESPUMADOS A PARTIR DE MATERIALES SINTETICOS TERMOPLASTICOS. |

| | |
|----|--------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | AYER AKTIENGESELLSCHAFT. |

| | |
|--|--|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. |

| | |
|----|--|
| 73 | INVENTOR (ES) |
| | Dr. Hermann Hagemann, Dr. Helmut Hurnik. |

| | |
|----|--------------|
| 74 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|---------------|
| 75 | REPRESENTANTE |
| | GOMEZ-ACEBO. |

La presente invención se refiere a agentes propulso-
res basados en úrea y anhídridos de ácido que pueden ser utili-
zados para la obtención de artículos celulares y porosos, espe-
cialmente espumas, a partir de materiales sintéticos termoplás-
5 ticos.

Ya es sabido que las espumas se pueden obtener de ma-
teriales sintéticos termoplásticos mediante incorporación de un
agente propulsor en el material sintético o mediante revesti-
miento en un tambor de un granulado de material sintético o por
10 la mezcla homogénea de un polvo de material sintético con un
agente de propulsión que se descomponga bajo desarrollo de gas
a las temperaturas bajo las cuales el material sintético se
vuelve plástico. En la literatura ya se han descrito sustancias
de varias clases que son adecuadas para su empleo como agentes
15 de propulsión, por ejemplo, carbonatos y bicarbonatos, nitrilos,
hidruros, peróxidos, derivados del ácido oxálico, úrea y compues-
tos relacionados, compuestos azóicos, hidrazinas, semicarbazi-
das, azidas, compuestos N-nitroso, triazoles, etc. (véase
Kunststoffe 62 (1972), N° 10, páginas 687-689).

Desgraciadamente, los compuestos pertenecientes a
estas distintas clases tienen ciertas deficiencias que restrin-
gen su empleo como agentes de propulsión. Por ejemplo, de los
agentes de propulsión se pueden liberar productos de reacción
ácida o alcalina o productos tóxicos. Los residuos de descompo-
25 sición pueden tener un efecto descolorante, lo que es una des-
ventaja en un gran número de aplicaciones. En los casos donde
se utiliza azodicarbonamida, en la práctica el agente propulsor
más empleado, se libera amoníaco con los gases de descomposi-
ción, lo que conduce a una corrosión de los moldes de metal em-
30 pleados en la fabricación de la espuma. Además, los moldes em-

pleados en el moldeo por inyección para materiales termoplásticos conteniendo agentes de propulsión, por ejemplo, se ven cubiertos de depósitos molestos atribuibles a los residuos de descomposición formados.

5 En la descomposición de úrea se forman, entre otros, los siguientes productos: amoníaco, biuret, dióxido de carbono, y ácido cianúrico. Mientras el amoníaco y el dióxido de carbono producen el esponjamiento del material sintético, el ácido cianúrico forma el recubrimiento de la superficie.

10 Según la publicación alemana DOS 2.334.810, la formación del ácido cianúrico se evita ampliamente, pero no en su totalidad, mediante la adición de sales metálicas disociadoras de agua.

15 Otra característica distintiva notable 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 por debajo o por encima del punto de descomposición del agente de propulsión puro como resultado de cualquiera de los materiales sintéticos o de las demás sustancias agregadas al material sintético.

20 Un objeto de la presente invención es desarrollar un agente propulsor que, en su descomposición, no produzca efectos corrosivos, descolorantes, de mal olor o productos de descomposición tóxicos y que sea adecuado para la obtención de materiales termoplásticos que se elaboran en un margen de temperatura entre 150°C y 350°C.

25 Según la presente invención, este objeto se logra mediante el empleo de una composición de agente propulsor basada
30 en úrea y anhídridos de ácido.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de agente propulsor basada en úrea en combinación con anhídridos ácidos.

5 La proporción cuantitativa entre la úrea y los anhídridos de ácido se puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, preferentemente se emplearán desde 1 a 15 partes en peso de anhídrido de ácido por parte en peso de úrea. Tiene especial preferencia una parte en peso de úrea por 1 - 5 partes en peso de anhídrido de ácido.

10 Como anhídridos de ácido sean mencionados preferentemente los anhídridos de los ácidos policarboxílicos sólidos, alifáticos y/o aromáticos, con especial preferencia los de los ácidos di- o tricarboxílicos. El radical alifático o aromático puede contener de 2 a 6 átomos de carbono.

15 El resto alifático o aromático puede estar además ulteriormente sustituido por sustituyentes tales como, por ejemplo, halógenos (bromo o cloro). Los átomos de halógeno entran principalmente en consideración en los casos donde adicionalmente se precisa de un efecto protector contra la inflamación.

20 Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos: anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloro-ftálico, anhídrido de ácido tetrabromoftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido maléico, anhídrido
25 de ácido succínico, y anhídrido de ácido glutárico.

Como preferentes sean mencionados los siguientes compuestos: anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico y anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

30 La liberación de gas obtenida con los compuestos de la presente invención se ilustra en la tabla a continuación.

Los ensayos 1 a 5 representan el actual estado de la técnica según la publicación alemana DOS 2.334.810.

| 5 | Nº. Mezcla de agente propulsor 0,5 g de úrea + x g de aditivos | Gas liberado efectivo (cc) | A una temperatura máxima (°C) |
|----|---|-------------------------------|----------------------------------|
| | 1 sin aditivos | 33 | 195 |
| | 2 0,5 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (=comparación) | 58 | 175 |
| 10 | 3 0,5 g de sílice K322(=comparación) | 44 | 190 |
| | 4 0,5 g de sílice FK310(=comparación) | 54 | 190 |
| 15 | 5 0,5 g de Aerosil 300 (=comparación) | 55 | 200 |
| | 6 2,47 g de anhídrido de ácido ftálico | 190 | 170 |
| | 7 2,53 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico | 192 | 200 |
| 20 | 8 4,77 g de anhídrido de ácido tetracloroftálico | 136 | 200 |
| | 9 7,75 g de anhídrido de ácido tetrabromoftálico | 112 | 200 |
| 25 | 10 2,6 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico | 172 | 200 |
| | 11 3,2 g de anhídrido de ácido trimelítico | 172 | 200 |
| | 12 1,63 g de anhídrido de ácido maléico | 172 | 200 |
| 30 | 13 1,7 g de anhídrido de ácido succínico | 162 | 200 |
| | 14 1,9 g de anhídrido de ácido glutárico | 172 | 210 |

Partículas de los sílices empleados como comparación:
K322, FK310, Aerosil 300 (Fabricante: Degussa/Hanau/Germany)

| Productos | Superficie BET (m ² /g) | Pérdida en seco (%) (2 horas/ 105°C) DIN 53198, Edit. A | Observaciones |
|--------------|---------------------------------------|--|--|
| Silica K322 | 250 | 6 | Particulares tomados del folleto de Degussa titulado "Synthetische Kieselsauren und Silicate fur PVC" N° 51, publicado 15.3.1972 |
| Silica FK310 | 650 | 5 | |
| Aerosil 300 | 300 | 1,5 | |

15 Empleado la combinación de agente propulsor según la presente invención es posible la obtención de artículos celulares y porosos, especialmente espumas, a partir de materiales sintéticos termoplásticos.

20 Como materiales sintéticos termoplásticos sean mencionados como ejemplo: poliestireno, polietileno, poliamida, policarbonato, polisulfona, polietileno tereftalato, polibuteno tereftalato, óxido polifenilénico, polimetacrilato, polimetacrilonitrilo, poliacrilonitrilo, polietileno, cloruro de polivinilo, material sintético a base de ésteres de celulosa, copolímeros de los componentes arriba mencionados, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), mezclas de polisulfona y estireno-acrilonitrilo o polímeros ABS, mezclas de cloruro de polivinilo y polímeros de ABS o estireno-acrilonitrilo.

30 La combinación de agente propulsor según la presente invención se agrega preferentemente en cantidades de 0,1 hasta 15, con especial preferencia desde 0,5 hasta 7 % en peso, referido al material sintético. Sin embargo, también se puede dosificar en cualquier dosis conocida por los expertos. La cantidad

en particular depende, en detalle, de las necesidades que el experto imponga al artículo a ser espumado.

La presente invención se refiere asimismo a la mezcla del material sintético y la combinación de agente propulsor.

5 La obtención de la mezcla de material plástico-material propulsor se puede realizar según distintos métodos, todos ellos basados en procesos de mezcla.

10 Así, la mezcla se puede obtener, por ejemplo, en un mezclador oscilante. En este caso, el facilitador de la adhesión, por ejemplo, estearato de butilo, se tamborea en forma homogénea sobre el granulado de material sintético. Después se agrega el agente propulsor. Después de un ulterior período de mezclado se reparte éste igualmente sobre la superficie del material sintético.

15 Otra posibilidad consiste en mezclar íntimamente el agente de propulsión pulverulento con el material sintético pulverulento en un mezclador de caldera de rotación lenta.

20 Además, un concentrado de agente propulsor se puede obtener (en máquinas de procesamiento, de rodillos, de amasadoras o extrusionadoras) a partir de un agente propulsor y un material termoplástico plastificante o bien fundente (por ejemplo, acetato de etilen-vinilo), que entonces se agrega al material sintético a espumar.

25 Otro método posible para la obtención de la mezcla de material sintético-agente propulsor consiste en una dosificación directa del agente propulsor pulverulento en el embudo de una extrusionadora o bien de una máquina de colada por inyección donde análogo a la técnica del tejido en seco de materiales sintéticos queda aplicado sobre la superficie del termoplasto.

30 Los agentes de propulsión de la presente invención

se pueden emplear también en conjunción 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 polihexafluorpropileno), materiales de carga (por ejemplo, 5 fibras de vidrio, $CaCO_3$, $MgCO_3$, creta, caolina, TiO_2), lubricantes, (por ejemplo, ceras, parafinas, ésteres de ácido graso), estabilizadores (por ejemplo, absorbentes de rayos ultravioleta, estabilizadores de la luz y del calor), facilitadores de la 10 adhesión (por ejemplo, aceite de parafina, plastificantes, estearato de butilo, soluciones de resina), materiales soporte (por ejemplo, SiO_2 , MgO , ZnO , $ZnCO_3$), peróxidos, pigmentos, colorantes, antioxidantes y/o antiozonantes, agregándose los agentes auxiliares bien al agente de propulsión o bien a la 15 mezcla de material sintético.

La invención se refiere naturalmente también a los objetos espumados obtenidos con la combinación de agente propulsor.

Para la obtención de objetos celulares y porosos se calientan las mezclas de agente propulsor-material sintético a 20 temperaturas entre $150^{\circ}C$ y $350^{\circ}C$, preferentemente entre $160^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$, produciendo la descomposición del agente de propulsión una espumación del material sintético. La temperatura empleada en cada caso especial depende del margen de elaboración del 25 termoplasto en cada caso.

Como ejemplos de objetos celulares y porosos sean mencionados: carcasas espumadas para la industria de la radio y de los teléfonos, tales como carcasas para radios y televisores, cubiertas para cintas sonoras, placas de fondo, placas frontales y placas traseras, chasis para tocadiscos, cajas para alta 30

5 voces; muebles espumados y piezas de muebles espumadas de toda clase, tales como banquetas para niños, armarios, muebles de oficina, tableros y entrepaños; mangos para cubiertos espumados, marcos para cuadros, imitaciones de madera de toda clase, armarios de conmutación, carcasas; artículos de deporte, raquetas de tenis, raquetas para beach ball, esquís náuticos, núcleos de esquís; artículos extruídos, perfiles espumados de toda clase, tuberías y madera sintética.

10 La invención se ilustra mediante los ejemplos a continuación sin por ello quedar limitada.

Ejemplo 1

15 1000 partes en peso de poliestireno y 2 partes en peso de estearato de butilo como facilitador de la adhesión se mezclan durante 10 minutos en un mezclador oscilante. Después de este tiempo se agregan 30 partes en peso de la composición de agente propulsor reivindicado (5 partes en peso de úrea y 25 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico) y se reparte homogéneamente continuando la agitación.

20 La mezcla total se espuma en una máquina de colada por inyección de tornillo sinfín usual en el mercado con tobera de cierre por aguja a temperaturas entre 180-250°C a cuerpos conformados de 9 mm de espesor.

Se obtiene una espuma de poros finos con superficie lisa y un peso específico de 0,57 g/cc.

25 Ejemplo 2

1000 partes en peso de polímero ABS se mezclan durante 10 minutos en un mezclador de tambor con 2 partes en peso de estearato de butilo. Después se agregan 30 partes en peso del

compuesto de agente propulsor reivindicado (5 partes en peso de úrea y 25 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico) y se distribuye homogéneamente sobre la superficie del granulado ABS mediante ulterior mezclado. En una máquina de moldeo por inyección convencional, con tobera cerrada por aguja, se espuma el termoplasto/mezcla de agente propulsor así obtenida a 180 - 255°C a cuerpos conformados de 9 mm de espesor. Se obtiene una espuma de poros finos con superficie lisa, libre de manchas y con un peso específico de 0,65 g/cc.

NOTA .-

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de objetos espumados a partir de materiales sintéticos termoplásticos, caracterizado porque el material sintético termoplástico se pone en contacto con agentes propulsores a base de úrea y anhídrido de ácido y la mezcla se reacciona calentando a temperaturas de 150 a 350°C, con lo que espuma.

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 y 2, caracterizado porque el material termoplástico se pone en contacto con un agente de propulsión compuesto de una mezcla de 1 a 15 partes en peso de anhídrido de ácido por 1 parte en peso de úrea.

4.- Procedimiento para la obtención de objetos espumados a partir de materiales sintéticos termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. G. ...
P. ...

Jan ...