



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 456.475	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 3-3-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.667
HA Patente
OZ 76 013

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 08 925.8	(32) FECHA 4-3-76	(33) PAIS R.F.A.
---	----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L, C08J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CONCENTRADO DE AGENTE POROGENO"

(71) SOLICITANTE (S)

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

LOMICILIO DEL SOLICITANTE

Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

Peter Gebauer y Karl Günter Sturm

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

TGG.

1 Es objeto de la invención un concentrado de
agente porógeno o de expansión, a base de un agente poróge-
no químico y un material sintético termoplástico como mate-
rial de soporte. Otro objeto de la invención es la utiliza-
5 ción de concentrados de agente porógeno como componentes
que desprenden gas porógeno en la producción de piezas mol-
deadas espumadas estructurales de poli(tereftalatos de al-
cohileno) de alto peso molecular.

 Se conocen diversos procedimientos para la in-
10 corporación de agentes porógenos químicos en los materiales
sintéticos termoplásticos a espumar. Así, por ejemplo, el
agente porógeno, la mayor parte de las veces en forma de
polvo, puede ser espolvoreado, en la concentración neces-
ria, por lo regular según la actividad del agente porógeno
15 empleado, de 0,1 y 5,0% en peso, sobre el granulado de ma-
terial sintético. Este procedimiento se utiliza ciertamente
todavía en muchos casos en la práctica, pero tiene algunas
desventajas decisivas. Durante la operación de mezclado tie-
ne lugar un desprendimiento de polvo en parte considerable.
20 Este polvo conduce a un ensuciamiento de las instalaciones
mezcladoras y de los alrededores y, además, es en parte no-
civo para la salud. Además, especialmente cuando se añaden
cantidades grandes, puede conducir a fenómenos de separa-
ción de la mezcla en sus componentes. A consecuencia del
25 contenido de agente porógeno variable que de ello resulta
en determinadas circunstancias, no se presenta una calidad
uniforme de las piezas acabadas producidas a partir de ta-
les mezclas. En las operaciones de alimentación o transpor-
te se llega, además, a la formación de depósitos y a pérdi-
30 das de agente porógeno. Un transporte neumático a lo largo

1 de largos tramos está casi totalmente excluido. Durante la
transformación, en el caso de utilizarse agentes porógenos
químicos en forma de polvo, se puede dar ocasión a separa-
ciones de la mezcla en sus componentes y formaciones de de-
5 pósitos en los recipientes de reserva de la máquina de trans-
formación, con lo que se ocasionan oscilaciones de calidad.
En la zona de entrada de material de las máquinas de trans-
formación, en el caso de agentes porógenos en forma de pol-
vo, después de sobrepasar la temperatura de descomposición
10 del agente porógeno, pueden ocasionarse pérdidas de gas po-
rógeno por escape a través de la abertura de llenado, con
lo que se limita considerablemente el rendimiento del gas
porógeno.

Para evitar estas desventajas, ya se ha pro-
15 puesto también (véase, por ejemplo, DT-OS 2.434.085), in-
corporar el polvo de agente porógeno directamente en el ma-
terial sintético a espumar. El agente porógeno que pasa a
ser empleado, se incorpora en este procedimiento, en una
cantidad que se encuentra en una proporción fija con rela-
20 ción al polímero, en máquinas adecuadas, primeramente en la
masa fundida del polímero, y forma parte integrante de los
granulados producidos. Durante la transformación en piezas
moldeadas estructurales, el agente porógeno contenido en el
granulado es activado y hace posible la formación de la tex-
25 tura espumada estructural. En este procedimiento de incor-
poración del agente porógeno es muy desventajoso el hecho
de que en la producción del granulado que contiene agente
porógeno aparezca ya una descomposición parcial del agente
porógeno, puesto que la temperatura de transformación nece-
30 saria para conseguir una masa fundida homogénea, se encuen-

1 tra, según el agente porógeno empleado, ya tan próxima a su
temperatura de descomposición, que el agente porógeno des-
prende ya gas antes de la transformación propiamente dicha
a la forma de piezas espumadas estructurales y, por consi-
5 guiente, está grandemente limitada en su actividad ulterior.
Las consecuencias de ello son variaciones de densidad en la
textura espumada estructural. En muchos casos, la presión
de expansión reducida por las pérdidas prematuras de gas no
es ya suficiente para la formación de una irreprochable tex-
10 tura espumada estructural. Otro defecto más de este proce-
dimiento consiste en que tales materiales sintéticos que
contienen agente porógeno dan lugar a un mayor mantenimien-
to en almacenamiento, puesto que han de prepararse cargas
con diferentes contenidos de agente porógeno, que se ajus-
15 ten al comportamiento de fluidez del material sintético a
espumar y a las dimensiones de las piezas moldeadas a produ-
cir.

Para evitar estas desventajas, el agente poró-
geno ya se ha incorporado también, en forma concentrada, en
20 un polímero a transformar en estado plástico por debajo de
su temperatura de descomposición, y la mezcla se ha reuni-
do, en la proporción necesaria, con el material sintético
a espumar. De este modo se evitan las desventajas que apa-
recen en la manipulación de agentes porógenos en forma de
25 polvo. No se necesita la preparación o el mantenimiento en
almacenamiento de varias cargas con contenidos diferentes
de agente porógeno, puesto que los contenidos de agente po-
rógeno secados pueden ajustarse a las necesidades de cada
caso, directamente antes de la operación de espumado propi-
30 mente dicha, mediante variación de las proporciones de mez-

1 cla del concentrado de agente porógeno con el polímero a es-
pumar.

5 Se conocen concentrados de agente porógeno a base de poliestireno y poliolefinas. Estos concentrados de agente porógeno tienen, sin embargo, la desventaja de que no son adecuados para la producción de piezas moldeadas de material espumado estructural a base de poli(tereftalatos de alcoholeno) de alto peso molecular. Utilizando tales con-
10 centrados de agente porógeno en combinación con poli(tereftalatos de alcoholeno) se obtienen piezas moldeadas con valores reducidos de propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Por esta razón, hasta ahora se había estado obligado, en la producción de piezas moldeadas de material espumado estructural a partir de poli(tereftalatos de alcoholeno),
15 a emplear, para la incorporación del agente porógeno, los procedimientos arriba mencionados afectados de desventajas.

A la presente invención le corresponde ahora la misión de poner a disposición concentrados de agente porógeno espumables, en los que no aparezcan ya las desventajas mencionadas en el espumado especialmente, de poli(tereftalatos de alcoholeno), según el procedimiento del espumado con conformación para formar piezas moldeadas de material espumado estructural.
20

Se ha encontrado ahora que los defectos señalados se soslayan, empleando, como material de soporte para el agente porógeno químico un poliéster o copoliéster saturado, con un punto de fusión de cristalitos entre 100 y 220°C y con una viscosidad reducida de 0,4 dl/g a 1,6 dl/g.
25

Los poliésteres o copoliésteres de acuerdo con la invención, tienen temperaturas de transición vítrea com
30

1 prendidas entre -20 y +50°C, preferentemente entre -10 y
+20°C. Las temperaturas de transición vítrea se miden, se-
gún DIN 53445, como el máximo del decremento logarítmico
5 del amortiguamiento mecánico en el análisis de fatiga por
oscilaciones de torsión. La magnitud del decremento logarít-
mico del amortiguamiento mecánico se encuentra en el margen
de 0,2 a 1,3. Los puntos de fusión de los cristalitas se mi-
den como el máximo de fusión según el método de análisis
10 térmico diferencial. Para el método de análisis térmico di-
ferencial se utilizó el calorímetro de exploración diferen-
cial DSC-1 de la firma Perkin-Elmer, utilizándose una velo-
cidad de calentamiento de 16°C/minuto.

La viscosidad reducida η_{red} se mide en una
solución al 1% en peso en una mezcla de 60 partes en peso
15 de fenol y 40 partes en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano, a
25°C, y se calcula según la siguiente fórmula:

$$\eta_{red} = \frac{\frac{t_L}{t_{Lm}} - 1}{c} \quad [dl/g],$$

20 en la que t_L significa el tiempo de salida de la solución,
 t_{Lm} el tiempo de salida del disolvente y c la concentración
en g/100 ml.

De acuerdo con la invención, se prefieren los
25 poliésteres o copoliésteres con puntos de fusión de crista-
litos comprendidos entre 160 y 200°C. La viscosidad reduci-
da preferida es de 0,7 dl/g hasta 1,0 dl/g.

Los poliésteres y copoliésteres empleados de
acuerdo con la invención como material de soporte para el
30 agente porógeno, proceden, en lo que se refiere a los compo

1 nentes ácidos, totalmente o en más de 50% en moles, del áci
do tereftálico o de sus derivados formadores de poliésteres.
Como ácidos conjuntamente utilizados se emplean, para com-
pletar hasta 100% en moles, uno o varios otros ácidos dicar
5 boxílicos aromáticos y/o alifáticos saturados, de 2 a 12
átomos de carbono entre los grupos funcionales, o sus deri-
vados formadores de poliésteres. En lo que respecta a los
componentes de diol, los poliésteres o copoliésteres proce-
den de uno o varios glicoles alifáticos saturados, de 2 a
10 12 átomos de carbono.

Son adecuados ácidos conjuntamente utiliza-
dos, por ejemplo, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido isoftáli-
co, o ácido ciclohexanodicarboxílico, o sus derivados for-
15 madores de poliésteres. Si como ácido dicarboxílico se uti-
liza en los copoliésteres solamente el ácido tereftálico o
sus derivados formadores de poliésteres, se emplearán como
componentes de diol por lo menos dos dioles. Los ácidos con
juntamente utilizados se emplean preferentemente junto con
20 ácido tereftálico, en cantidades de 10 a 40% en moles.

Como ácidos conjuntamente utilizados se em-
plean, preferentemente, ácido isoftálico y/o ácido adípico,
eventualmente sus ésteres dialcohólicos. Estos pueden even-
tualmente ser reemplazados, total o parcialmente, por lo me
25 nos por un ácido dicarboxílico alifático saturado o por uno
de sus derivados formadores de poliéster, tal como, por ejer-
plo, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido succínico, ácido
glutárico o ácido ciclohexanodicarboxílico o similares, pre-
firiéndose el ácido azelaico o el ácido sebácico o sus mez-
30 clas.

1 Como derivados formadores de poliéster de los ácidos dicarboxílicos, se consideran, en primer término los ésteres monoalcohólicos o dialcohólicos, especialmente los ésteres dimetílicos.

5 Como adecuados dioles o dioles conjuntamente utilizados, se pueden mencionar, por ejemplo: etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, butano diol-1,4, pentanodiol-1,5, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, ciclohexanodimetanol y similares, o
10 mezclas de los componentes individuales. El butanodiol-1,4 y el hexanodiol-1,6 se prefieren, de acuerdo con la invención, como diol o como diol conjuntamente utilizado, para los copoliésteres.

15 En una forma de realización preferida de los copoliésteres empleados como material de soporte, éstos, con referencia a los componentes ácidos, se derivan en 90 a 50% en moles de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliésteres, preferentemente de sus ésteres dialcohólicos, especialmente de sus ésteres dimetílicos, y
20 en 10 a 50% en moles de uno o varios de los ácidos conjuntamente utilizados arriba mencionados. Como componentes de diol se emplea en este copoliéster preferentemente empleado, el butanodiol-1,4. Eventualmente, hasta 10% en moles del butanodiol-1,4 puede ser reemplazado por otro diol o
25 por varios otros dioles, con hasta 12 átomos de carbono. Adecuados dioles conjuntamente utilizados son, por ejemplo, etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, butanodiol-1,3, pentanodiol-1,5, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8 o ciclohexanodimetanol, o mezclas de los com
30 ponentes individuales. Como diol conjuntamente utilizado

1 con butanodiol, se prefiere emplear etilenglicol o hexano-
diol-1,6. En el caso de hexanodiol-1,6, hasta un 50% del
butanodiol-1,4 puede estar sustituido con hexanodiol-1,6.

5 En el caso de utilizarse butanodiol-1,4 como
único componente de diol, se han mostrado como especialmen-
te adecuados los copoliésteres que, en lo que se refiere a
los componentes ácidos, se derivan en 85 a 60% en moles de
ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliés-
teres, y en 15 a 40% en moles de ácido isoftálico o de sus
10 derivados formadores de poliésteres. En tal caso, el ácido
isoftálico puede ser reemplazado total o parcialmente por
un ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido azelaico
y/o ácido adípico y/o ácido sebácico, preferentemente por
ácido adípico.

15 De acuerdo con la invención, son también ade-
cuados los copoliésteres que, con referencia a los compo-
nentes ácidos, proceden en 80 a 70% en moles de ácido teref-
tálico o de sus derivados formadores de poliésteres, en 20
a 30% en moles de uno o varios otros ácidos aromáticos y/o
20 de uno o varios ácidos alifáticos saturados conjuntamente
utilizados de 2 a 12 átomos de carbono entre los dos gru-
pos funcionales y, con respecto a los componentes de diol,
proceden de etilenglicol, estando reemplazados eventualmen-
te hasta 10% en moles del etilenglicol por uno o varios di-
25 les de 3 a 12 átomos de carbono.

Como material de soporte especialmente bien
adecuado para la finalidad de acuerdo con la invención, se
puede destacar un copoliéster que, con relación a los com-
ponentes ácidos, procede en 65 a 75% en moles del ácido te-
30 reftálico o de sus ésteres dimetílicos, y en 35 a 25% en

1 moles del ácido adípico, así como, con relación a los compo-
nentes de diol, del butanodiol-1,4. Un copoliéster adicio-
nal especialmente adecuado para la finalidad de acuerdo con
el invento procede, respecto al componente ácido, de 85%
5 en moles de ácido tereftálico o de sus ésteres dimetílicos
y de 15% en moles de ácido isoftálico o de sus ésteres di-
metílicos y, respecto al componente de diol, de 50% en mo-
les de butanodiol-1,4 y 50% en moles de hexanodiol-1,6.

En el sentido de la invención son adecuados,
10 además de copoliésteres, también poliésteres especiales, si
poseen los criterios establecidos en la reivindicación 1a.
Como poliéster adecuado se puede mencionar, por ejemplo,
aquél que, con relación a los componentes de ácido, se deri-
va del ácido tereftálico o de sus derivados formadores de
15 poliésteres, preferentemente de sus ésteres dimetílicos y,
con relación a los componentes de diol, se deriva del hexa-
nodiol-1,6.

La preparación de los poliésteres o copoliés-
teres empleados de acuerdo con la invención como material
20 de soporte para el agente porógeno, no es objeto de la pre-
sente invención. Estos pueden prepararse de un modo en sí
conocido, por ejemplo, análogamente a la preparación de po-
li(tereftalato de etileno).

Por ejemplo, en un recipiente a presión, pro-
25 visto de agitador, se transesterifican tereftalato de dime-
tilo e isoftalato de dimetilo, en la proporción molar arri-
ba indicada, con un exceso de butanodiol-1,4, en presencia
de un catalizador de transesterificación, por ejemplo, ti-
tanato de tetra-n-butilo y, eventualmente, acetato de zinc
30 dihidratado. El metanol se separa por destilación a una tem

1 peratura interna de 150 a 220°C, preferentemente bajo presión normal, y seguidamente se añade el ácido conjuntamente utilizado, por ejemplo ácido sebácico. Para la esterificación del ácido sebácico se aumenta la temperatura a 250°C

5 y se deja la mezcla de reacción durante alrededor de 2 horas a esta temperatura. Se controla el completamiento de la esterificación mediante medición de la cantidad de agua de reacción que pasa por destilación. Después de rociar fosfito de trifenilo con algo de diol (con el fin de inhibir

10 al catalizador de transesterificación), se pone en vacío y se aumenta la temperatura interna a 260°C. En el espacio de una hora se aumenta luego la temperatura interna a 270°C e inmediatamente se disminuye la presión hasta menos de 1 Torr. Después de 3 a 4 horas de agitación en las condiciones que se acaban de mencionar, se interrumpe el vacío

15 mediante introducción de nitrógeno, el copoliéster obtenido se extrae a través de la válvula del fondo y se granula.

La preparación de los concentrados de agente porógeno de acuerdo con la invención, se efectúa mezclando

20 íntimamente el poliéster o copoliéster saturado, utilizado como material de soporte, presente en forma de granulado o de polvo, que pasa a utilizarse, con el agente porógeno químico, por ejemplo un agente porógeno químico en forma de polvo, y eventualmente con otros aditivos, primeramente a

25 la temperatura ambiente. Esta mezcla se homogeneiza seguidamente en una extrusora o amasadora pasando por la fase en fusión del poliéster o copoliéster, y se descarga a través de una boquilla. El poliéster o copoliéster empleado como material de soporte, y el agente porógeno, pueden también

30 ser introducidos, mediante dispositivos dosificadores ade-

1 cuados, en la proporción exigida, separadamente uno de
otro, en el dispositivo previsto para la homogeneización.
Eventualmente el agente porógeno puede ser también añadido
al material de soporte ya presente en estado fundido. El
5 desmenuzamiento de la mezcla de concentrado solidificada,
para obtener un tamaño de granulado necesario para la trans-
formación posterior, tiene lugar, de manera conocida, por
ejemplo inmediatamente después de la descarga a través de
10 la boquilla, después de un enfriamiento suficiente, median-
te granuladores o molinos o, también, en una ocasión poste-
rior. Fundamentalmente, el tamaño de granos y la forma de
los granos del granulado de concentrado de agente porógeno,
pueden elegirse según convenga, pero, para evitar separacio-
15 nes de la mezcla en sus componentes, es conveniente acom-
odar la forma y el tamaño del concentrado de agente porógeno
con los del poli(tereftalato de alcoholeno) a espumar.

Como concentrado de agente porógeno, se emplean
de acuerdo con la invención, los que tienen un contenido de
agente porógeno de 1 a 50% en peso, preferentemente de 2 a
20 30% en peso, especialmente de 5 a 20% en peso.

Como agentes porógenos, se emplean de acuerdo
con la invención, agentes porógenos químicos. Es caracterís-
tica del agente porógeno químico su espontánea descomposi-
ción por encima de una temperatura característica para el
25 compuesto implicado, que es la denominada temperatura de
iniciación. La temperatura de iniciación depende de la cons-
titución química del agente porógeno utilizado. La elección
del agente porógeno para el concentrado de agente porógeno
de acuerdo con la invención, se ajusta, principalmente, a
30 la temperatura de fusión o de transformación del material

1 de soporte, es decir, que los agentes porógenos no deben ser
activados en la preparación de los concentrados. Además, el
agente porógeno debe ser compatible tanto con el material
de soporte como también con el material sintético a espu-
5 mar, y debe poseer una actividad suficiente.

Agentes porógenos adecuados para el espumado
de materiales sintéticos termoplásticos son, por ejemplo,
los compuestos azoicos que contienen grupos descomponibles,
hidrazinas, semicarbazidas, triazoles, tetrazoles y compues-
10 tos N-nitrosados (véase H. Hurnik, "Treibmittel für Kunst-
stoffschäume", Kunststoffe 62, 1972, volumen 10, página
687 a 689).

Los concentrados de agente porógeno de acuerdo
con la invención son especialmente bien adecuados, de acuer-
15 do con la invención, como componentes desprendedores de gas
porógeno para la producción de piezas moldeadas de material
espumado estructural a base de poli(tereftalatos de alcohil-
leno) de alto peso molecular, tales como, por ejemplo,
poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de 1,3-pro-
20 pileno) y, especialmente, poli(tereftalato de 1,4-butile-
no). Para la producción de piezas moldeadas de material es-
pumado estructural, con buenas propiedades mecánicas, físi-
cas y térmicas, se emplean, en general, poli(tereftalatos
de alcoholeno) con viscosidades reducidas de aproximadamen-
25 te 0,7 a 2,3. En el caso de altas exigencias en cuanto a
las propiedades mecánicas, se somete a transformación poli-
li(tereftalato de tetrametileno) en general con viscosida-
des reducidas de 0,7 a 2,0, preferentemente de 0,8 a 1,6,
para obtener piezas moldeadas de material espumado estruc-
30 tural. En el caso de exigencias reducidas en cuanto a pro-

1 propiedades mecánicas, se pueden emplear poli(tereftalatos de
alcoholeno) con viscosidades reducidas más bajas, por ejem-
plo de 0,4 a 0,7.

5 La preparación de los poli(tereftalatos de al-
coholeno) lineales de alto peso molecular a espumar, no es
objeto de la invención. Pueden prepararse, de una manera en
sí conocida, por ejemplo tal como se ha descrito arriba.
Eventualmente, se interrumpe la condensación en fusión, por
ejemplo en la preparación de poli(tereftalatos de tetrametil-
10 leno) de alto peso molecular, con viscosidades reducidas de
0,9 a 1,0, y se realiza la condensación ulterior en la fa-
se sólida (véase por ejemplo, DT-OS 2 315 272).

15 Para el espumado de poli(tereftalatos de alco-
hileno), para los que se emplean preferentemente los concen-
trados de agente porógeno de acuerdo con la invención, son
adecuadas fundamentalmente todas las sustancias químicas
apropiadas para el espumado de materiales sintéticos termo-
plásticos, si éstas no están activadas durante la prepara-
ción del concentrado, y si son compatibles con los poli(te-
20 reftalatos de alcoholeno) a espumar y con el material de
soporte de agente porógeno empleado.

25 Para la finalidad de acuerdo con la invención
son adecuados agentes porógenos con temperaturas de descom-
posición en el margen de 120 a 260°C, preferentemente entre
200 y 260°C, acomodándose la combinación de agente porógeno
y material de soporte, uno con relación al otro, de manera
tal que el agente porógeno no sea activado durante la prepa-
ración del concentrado. Como agentes porógenos con tempera-
turas de descomposición entre 120 y 260°C se pueden mencio-
30 nar, por ejemplo: trihidrazinotriazina, para-toluilensulfo

1 nil-semicarbazida, 4,4'-oxi-bis-(bencenosulfonilsemicarba
zida), azodicarboxilato de bario, diversos tetrazoles y de-
rivados de hidrazina, azodicarboxamidas modificadas, benzoxa
5 de ésteres de ácidos carboxílicos y ácido carbónico, por
ejemplo anhídridos de ésteres etílicos de ácido isoftálico
y ácido carbónico o bis-anhídrido de éster de 1,4-butano
diol de ácido benzoico y ácido carbónico, mezclas de ácidos
carbóxicos y carbonatos, por ejemplo una mezcla de ácido
10 cítrico y bicarbonato de sodio.

En la elección del agente porógeno químico jug
ga también un importante papel el procedimiento de espuma-
do aplicado, por lo que convenientemente se emplean los
agentes porógenos que se adaptan al correspondiente procedi
15 miento de espumado de cada caso.

Así, por ejemplo, para el espumado de los po-
li(tereftalatos de alcoholeno) empleados preferentemente de
acuerdo con la invención, utilizando los concentrados de
agente porógeno de acuerdo con la invención mediante máqui-
20 nas de moldeo por inyección convencionales, por ejemplo, má
quinas de moldeo por inyección de émbolo y tornillo sin fin,
que se emplean también para la producción de piezas moldea-
das compactas, moldeadas por inyección, se emplean preferen
temente los agentes porógenos cuya temperatura de activa-
25 ción o descomposición se encuentra por debajo, preferente-
mente un poco por debajo, de la temperatura de transforma-
ción necesaria para las masas de moldeo de poli(tereftala-
to de alcoholeno). Por temperatura de transformación se en-
tenderá aquí la temperatura de la masa que se establece al
30 emplear un programa de temperaturas especialmente ajustado

1 a la combinación a espumar de poli(tereftalato de alcoholeno) y concentrado de agente porógeno. Por ejemplo, en el es-
pumado de poli(tereftalato de tetrametileno) (punto de fu-
5 sión 225°C) se trabaja con un programa de temperaturas, en
el cual la temperatura aumenta desde la zona de alimenta-
ción hasta la boquilla, por ejemplo, zona 1 (zona de alimen-
tación): 230°C; zona 2: 250°C; zona 3 (salida del cilindro):
270°C; boquilla: 280°C. Con este programa de temperaturas
se establece una temperatura media de la masa de aproxima-
10 damente 260°C.

En este caso, se emplea preferiblemente un
agente porógeno con temperaturas de activación en el margen
entre más de 230 hasta 250°C, preferentemente entre 240 y
250°C.

15 No obstante, también se pueden emplear los
mismos agentes porógenos, con buen éxito, en el espumado de
otros poli(tereftalatos de alcoholeno), por ejemplo en el
caso de poli(tereftalato de etileno) (punto de fusión
260°C), para cuya transformación se elige convenientemente
20 un programa de temperaturas, en el cual se establece una
temperatura de la masa de aproximadamente 280°C. (por ejem-
plo, zona 1: 250°C, zona 2: 270°C, zona 3: 285°C; boquilla:
295°C).

Los agentes porógenos empleados preferentemen-
25 te en el espumado de poli(tereftalato de etileno) de alto
peso molecular y, especialmente, de poli(tereftalato de te-
trametileno), son 5-feniltetrazol, así como 5-ftalimidote-
trazol.

No obstante, fundamentalmente pueden también
30 emplearse otros agentes porógenos, siempre que satisfagan

1 las exigencias arriba mencionadas, tanto desde el punto de
vista de la compatibilidad, como también desde el punto de
vista de la no activación en la preparación del concentra-
do, y que garanticen al mismo tiempo también una buena for-
5 mación de espuma en los diferentes procedimientos para la
producción de piezas moldeadas de material espumado estructu-
ral. Los concentrados de agente porógeno de acuerdo con
la invención pueden emplearse como componentes que despren-
den gas porógeno en todos los procedimientos para la pro-
10 ducción de piezas moldeadas de material espumado estructu-
ral, a partir de masas de moldeo de poli(tereftalato de al-
coholeno). Su preparación es posible, tanto en máquinas de
moldeo por inyección y extrusoras previstas para la produc-
ción de piezas moldeadas compactas, como también en disposi-
15 tivos especiales, ajustados especialmente para la transfor-
mación de materiales termoplásticos que contienen agentes
porógenos. La transformación mediante moldeo por inyección
y mediante extrusión, así como el espumado en el molde de
materiales termoplásticos que contienen agentes porógenos,
20 se ha descrito detalladamente en la bibliografía (véase In-
tegralschaumstoffe, Piechota/Röhr, Carl Hanser-Verlag 1975,
páginas 91 a 142).

Los concentrados de agente porógeno de acuer-
do con la invención se emplean preferentemente en la produc-
25 ción de piezas moldeadas de material espumado estructural
según el procedimiento TSG (moldeo por inyección de mate-
rial espumado termoplástico), el cual se describe en las
páginas 94 a 125 de la cita bibliográfica mencionada. Estos
pueden emplearse como componentes que desprenden gas de ex-
30 pansion, tanto en la producción de piezas específicamente

1 pesadas como también de piezas específicamente ligeras.

Por piezas moldeadas espumadas estructurales se entienden las que tienen una envolvente exterior casi compacta y un núcleo espumado. Tales piezas moldeadas espumadas estructurales se forman cuando, al sobrepasar la temperatura de descomposición del agente porógeno químico, se mantienen en solución los desprendimientos gaseosos - por lo regular se trata de nitrógeno o de CO_2 - primeramente bajo presión en la masa fundida de material sintético y, después, durante la operación de moldeo o configuración, debido a la presión de expansión, dilatan la masa fundida de material sintético y la presionan contra la pared del molde.

En la producción de las piezas moldeadas espumadas estructurales, a partir de masas de moldeo de poli(tereftalato de alcoholeno), utilizando los concentrados de agente porógeno de acuerdo con la invención, se procede mezclando entre sí el granulado de poli(tereftalato de alcoholeno) y el granulado de concentrado de agente porógeno, en dispositivos mezcladores adecuados. La proporción cuantitativa se ajusta a la cantidad de agente porógeno necesaria según la pieza moldeada a producir, y a la actividad del agente porógeno empleado. En general, el concentrado de agente porógeno se añade en una cantidad tal que el contenido de agente porógeno de la mezcla total asciende a un valor entre 0,05 y aproximadamente 10, preferiblemente 0,1 y 5% en peso. Correspondiendo a la concentración del agente porógeno en el concentrado, se añaden, en general, de 1 a 50% en peso, preferentemente de 2 a 30% en peso, especialmente entre 5 y 20% en peso, de concentrado de agente poró-

1 geno al material sintético a espumar, referido a la mezcla
total. Después de la operación de mezclado, la mezcla se in-
troduce en el recipiente de reserva de material de la má-
quina de transformación, y se transforma en piezas moldea-
5 das espumadas estructurales.

Por medio de los concentrados de agente poróge-
no de acuerdo con la invención, se pueden producir piezas
moldeadas espumadas estructurales a base de poli(tereftala-
tos de alcoholeno), preferentemente de poli(tereftalato de
10 tetrametileno) provistas de materiales de carga y/o reforza-
das y/o protegidas contra la combustión, que contienen even-
tualmente otras sustancias aditivas, tales como por ejemplo
estabilizadores frente a la luz, colorantes, pigmentos, a-
gentes de nucleación, tales como por ejemplo talco, o agen-
15 tes reguladores de la porosidad, tales como por ejemplo pol-
vos metálicos finamente divididos.

Son materiales de refuerzo, por ejemplo, polvo
de vidrio, bolas de vidrio, fibras de vidrio, fibras de a-
mianto y similares, las cuales han sido tratadas, eventual-
20 mente, con aprestos o agentes inductores de adherencia ade-
cuados (véase, por ejemplo, DT-OS 2 426 656).

Como materiales de refuerzo se utilizan prefe-
rentemente fibras de vidrio, convenientemente en una canti-
dad tal que el contenido de fibras de vidrio de la pieza
25 moldeada espumada ascienda a un valor entre 2 y 60% en pe-
so, preferentemente entre 10 y 50% en peso.

Sorprendentemente, una adición de fibras de vi-
drio produce una estructura porosa de celdas finas, espe-
cialmente uniforme, y una superficie uniforme, ópticamente
30 irreprochable, de las piezas moldeadas espumadas.

1 En otra forma de realización ventajosa de la
invención, se propone, por lo tanto, utilizar los concentra-
dos de agente porógeno de acuerdo con la invención en cali-
dad de componentes desprendedores de gas porógeno en la pro-
5 ducción de piezas moldeadas espumadas estructurales refor-
zadas con fibras de vidrio, eventualmente protegidas contra
la combustión, a partir de poli(tereftalato de alcoholeno),
especialmente de poli(tereftalato de tetrametileno).

 Eventualmente, las sustancias aditivas arriba
10 mencionadas, especialmente los agentes de nucleación, regu-
ladores de la porosidad, colorantes, pigmentos, estabiliza-
dores frente a la luz y similares, pueden estar contenidas
en la cantidad necesaria en el concentrado de agente poró-
geno empleado de acuerdo con la invención, o en el poli(te-
15 reftalato de alcoholeno) a espumar.

 No obstante, fundamentalmente, las sustancias
aditivas pueden también mezclarse, en forma de concentra-
dos de colorantes, concentrados de materiales de carga o de
materiales de refuerzo, concentrados de estabilizadores,
20 concentrados de agentes protectores contra la combustión,
concentrados de agentes de nucleación y de reguladores de
porosidad y similares, con el concentrado de agente poróge-
no y con el poli(tereftalato de alcoholeno) a espumar en
las proporciones cuantitativas necesarias, y puede introdu-
25 cirse esta mezcla de granulados en el dispositivo de espu-
mado. Como materiales de soporte para los aditivos son ade-
cuados los materiales termoplásticos que son compatibles
tanto con el portador del concentrado de agente porógeno
como también con el poli(tereftalato de alcoholeno) a espu-
30 mar. Preferentemente, para los aditivos se emplea el mismo

1 material de soporte que se emplea también para el concen-
trado de agente porógeno.

5 Como agente protector contra la combustión,
son adecuados compuestos halogenados, especialmente broma-
dos, cuyo efecto inhibitor de la combustión puede mejorar-
se eventualmente, mediante adiciones de sustancias sinérgi-
cas, por ejemplo, del quinto grupo del sistema periódico,
por ejemplo, trióxido de antimonio.

10 Preferentemente, se emplean los agentes protec-
tores contra la combustión, cuyos puntos de fusión se en-
cuentran por encima de la temperatura de transformación de
los materiales termoplásticos utilizados como material de
soporte para el concentrado de agente protector contra la
15 combustión. Se pueden mencionar, por ejemplo, octabromodife-
nilo, decabromodifenilo, decabromodifeniléter, poli(bisacri-
lato de tetrabromoxililenglicol) reticulado, y similares.

20 Se prefieren concentrados de agente protector
contra la combustión con un contenido de más de 50% en pe-
so, preferentemente entre 70 y 90% en peso, de agente pro-
tector contra la combustión.

25 Los concentrados de agente protector contra
la combustión pueden ser preparados de manera análoga a co-
mo lo son los concentrados de agente porógeno. Por ejemplo,
en un extrusor de doble tornillo sin fin, se homogeneiza
una mezcla de 29 partes en peso de trióxido de antimonio,
58 partes en peso de octabromodifenilo y 13 partes en peso
de un material termoplástico adecuado, preparado, por ejem-
plo, a partir de 30 partes en peso de ácido adípico, 70 par-
tes en peso de ácido tereftálico y butanodiol-1,4, el cual
30 extrusor posee en la parte delantera una zona de compresión.

1 De la boquilla sale un macarrón macizo, el cual puede ser cortado directamente junto a la boquilla en forma de "granulado de cabeza", para obtener cuerpos granulados del tamaño deseado.

5 Los concentrados de agente protector contra la combustión se añaden al poli(tereftalato de alcoholeno) a espumar, o a la mezcla a espumar, convenientemente en una cantidad tal que la mezcla total contiene entre aproximadamente 4 y 10% en peso de halógeno, preferentemente bromo.

10 Por ejemplo, se mezclan 17 partes en peso del concentrado de agente protector contra la combustión arriba mencionado, a base de octabromodifenilo, trióxido de antimonio y copoliéster, con 83 partes en peso de mezcla de poli(tereftalato de tetrametileno)/concentrado de agente porógeno (propor-

15 ción en peso 19:1; contenido de agente porógeno del concentrado 10% en peso) y, seguidamente, se espuma. Análogamente, puede procederse en la producción de piezas moldeadas espumadas estructurales protegidas contra la combustión y reforzadas con fibras de vidrio.

20 Mediante el empleo de los concentrados de agente porógeno de acuerdo con la invención, se simplifica y mejora esencialmente la transformación de poli(tereftalatos de alcoholeno) para obtener piezas moldeadas espumadas estructurales. Se evitan las desventajas que surgen en el caso

25 de la adición directa de agentes porógenos en forma de polvo y, también, se soslayan las desventajas que aparecen en la transformación del granulado de poli(tereftalato de alcoholeno) que contiene agente porógeno. Frente a los concentrados de agentes porógenos hasta ahora conocidos existen

30 claras ventajas. Sobre la base de su compatibilidad con

1 las masas de moldeo de poli(tereftalato de alcoholeno) a
espumar, es posible producir piezas moldeadas con buenos va
lores de propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

5 Con los poliésteres o copoliésteres empleados
como material de soporte de acuerdo con la invención, se
ponen a disposición materiales de soporte que son especial-
mente adecuados para el espumado, especialmente, de masas
de moldeo de poli(tereftalato de alcoholeno). Debido al
buen comportamiento de fluidez de la mezcla a espumar, es
10 posible producir piezas moldeadas de configuración compli-
cada, con superficies lisas y ópticamente irreprochables.

Es especialmente ventajoso el hecho de que no
se prolonga prácticamente el tiempo de ciclo en la conforma-
ción o configuración de las masas de moldeo de poli(terefta-
15 lato de alcoholeno), especialmente en la transformación me-
diante máquinas de moldeo por inyección de émbolo y tornillo
sin fin, por ejemplo según el procedimiento TSG, para obte-
ner piezas moldeadas espumadas estructurales. Como otra ven-
taja se puede mencionar que existe la estabilidad térmica
20 del material de soporte fundido a las altas temperaturas de
transformación necesarias para poli(tereftalatos de alcohol-
eno) lineales de alto peso molecular. De este modo, se evi-
ta una coloración de las masas de moldeo de poli(tereftala-
to de alcoholeno) por descomposición térmica del material
25 de soporte.

Ejemplo de comparación 1.

30 Un granulado de macarrón macizo, de forma ci-
líndrica, de poli(tereftalato de tetrametileno), que esta-

1 ba reforzado con 30% en peso de fibras de vidrio, y el
cual tenía con una viscosidad reducida del polímero de 1,0
dl/g, una densidad de 1,52 g/cm³ y una densidad aparente
de 660 g/litro, se mezcló con 0,5% en peso de 5-fenil-te
5 trazol en forma de polvo, el cual se empleó como agente po
rígeno químico, en un mezclador de funcionamiento lento
(modelo constructivo Papenmeier). En la fase inicial de la
operación de mezclado, apareció un intenso desprendimiento
de polvo. El espacio de tiempo transcurrido hasta lograr
10 una distribución uniforme del polvo de agente porígeno as
cendió a 5 minutos. Esta mezcla se vació en un recipiente
de reserva a base de chapa de acero y se añadió a la tolva
de alimentación de una máquina de moldeo por inyección com
pacta. Las paredes del mezclador y del recipiente de reser
15 va tenían, después del vaciado, intensos residuos de polvo
de agente porígeno.

Como máquina de moldeo por inyección se utili
zó una máquina de émbolo y tornillo sin fin, modelo cons
tructivo de Krauss-Maffei, tipo 150-600, con un diámetro D
20 del tornillo sin fin de 40 mm, y una longitud del tornillo
sin fin de 20 D. A temperaturas del cilindro, (alimenta --
ción → boquilla) de 230, 250, 270, 280°C, con lo que
resultó una temperatura de la masa de 260°C, y a una tempe
ratura del molde de 50°C, se moldearon por inyección pla
25 cas espumadas estructurales con las dimensiones de 210 x
140 x 10 mm. El tiempo de enfriamiento hasta el desmoldeo
de las placas ascendió a 150 segundos. Después de la trans
formación se podían comprobar en la tolva de alimentación
de material de la máquina de moldeo por inyección, intensos
30 residuos de agente porígeno, produciéndose en la tolva, du

1 rante la transformación, fenómenos parciales de separación
de la mezcla en sus componentes, lo que se ponía de mani-
fiesto por la separación del agente porógeno desde el gra-
nulado de poli(tereftalato de tetrametileno). La densidad
5 de las placas era de $1,05 \text{ g/cm}^3$. Las propiedades mecánicas
de los ejemplos de comparación 1 a 3 y del ejemplo 1, se
indican en la tabla 2. La evaluación de las características
de calidad sigue en la Tabla 1.

10 Ejemplo de comparación 2.

En un extrusor de un solo tornillo sin fin,
modelo constructivo de Reifenhäuser, tipo R 30, con un diá-
metro D de tornillo sin fin de 30 mm, y una longitud de
15 tornillo sin fin de 20 D, se disgregó y homogeneizó, pasan-
do por la fase de fusión, una mezcla de 69,5% en peso de
granulado de poli(tereftalato de tetrametileno) sin refor-
zar, 30% en peso de fibras de vidrio cortas de 6 mm, y
0,5% en peso de 5-fenil-tetrazol, se extruyó en forma de ma-
20 carrón macizo a través de una boquilla redonda de 4 mm, y
se desmenuzó en forma de granulado cilíndrico. Las tempera-
turas del cilindro de extrusor eran de 220 a 240°C, el nú-
mero de revoluciones del tornillo sin fin ascendía a 90 re-
voluciones/minuto. La densidad aparente del granulado as-
25 cendía a 480 g/l y la viscosidad reducida del poli(terefta-
lato de tetrametileno) ascendía a 1,0 dl/g. En comparación
con el granulado del ejemplo de comparación 1, la densidad
aparente se había reducido en 180 g/l. La causa de esta di-
ferencia fue una descomposición parcial del agente porógeno
30 aparecida durante la preparación del granulado, la cual no

1 se pudo evitar a pesar de las temperaturas del cilindro
ajustadas a un valor relativamente bajo. Con temperaturas
del cilindro más bajas empleadas a título de ensayo, la ma
sa fundida se enfriaba por debajo del punto de fusión de
5 225°C, y se solidificaba, de manera tal que ya no era posi
ble ninguna extrusión. Debido a esta descomposición previa,
disminuyó la cantidad de agente porógeno activa contenida
en el granulado, y de este modo quedó limitada la actividad
en el espumado. El granulado se moldeó por inyección para
10 obtener placas espumadas estructurales de 10 mm de espesor,
en las mismas condiciones descritas en el ejemplo de compa
ración 1. La densidad de las placas era de 1,1 g/cm³.

Ejemplo de comparación 3.

15 El mismo granulado de poli(tereftalato de te
trametileno) reforzado con fibra de vidrio, que se ha des
crito en el ejemplo de comparación 1, se mezcló en un mez
clador de funcionamiento lento, en la proporción de 39:1,
20 con un concentrado de agente porógeno en forma granulada,
usual en el comercio, a base de poliestireno, el cual con
tenía 20% en peso de un agente porógeno químico, de manera
tal que la concentración final del agente porógeno en la
mezcla total ascendía a 0,5% en peso. Esta mezcla se moldeó
25 por inyección para obtener placas espumadas estructurales
de 10 mm de espesor, como se ha descrito en los ejemplos
de comparación 1 y 2, con una densidad de 1,0 g/cm³. El
tiempo de enfriamiento debió ser aumentado aquí hasta 200
segundos, puesto que con tiempos de enfriamiento más cor
30 tos, las placas no tenían todavía ninguna estabilidad di

1 mensional suficiente y aparecían fenómenos de expansión pos-
teriores. Durante la transformación se llegó a un desprendi-
miento de olores desagradables en la tolva de alimentación
de material y junto a la boquilla de la máquina de moldeo
5 por inyección. Las placas tenían una superficie rugosa, co-
loreada de maneras diversas y cruzada de intensas estrías.
Estos fenómenos indicaban una incompatibilidad del soporte
de concentrado con el poli(tereftalato de tetrametileno).

10 Ejemplo 1.

Un copoliéster cristalino, de forma granula-
da, a base de 70% en moles de ácido tereftálico, 30% en mo-
les de ácido adípico y butanodiol 1,4, el cual tenía una
15 viscosidad reducida de 0,81 dl/g, un máximo de fusión según
el procedimiento del análisis térmico diferencial (DTA) de
183°C, y un decremento de amortiguamiento logarítmico máxi-
mo de 0,55, para una temperatura de transición vítrea
T_{g din} de -1°C (determinada en el ensayo de fatiga por osci-
laciones de torsión según DIN 53445), se transformó, con
20 adición de 10% en peso de 5-fenil-tetrazol en forma de pol-
vo, en el extrusor de un solo tornillo sin fin descrito en
el ejemplo de comparación 2, para formar el concentrado de
agente porógeno de acuerdo con la invención. La adición de
25 material en la tolva de alimentación del extrusor tuvo lu-
gar añadiendo el copoliéster y el agente porógeno mediante
balanzas dosificadoras de cinta, separadas, en la propor-
ción de 90 : 10. Estos componentes se homogeneizaron, a una
temperatura de la masa de 195°C y un número de revoluciones
30 del tornillo sin fin de 30 revoluciones/minuto, pasando por

1 la fase de fusión, se extruyeron en forma de macarrón a través de una boquilla circular de 4 mm, se enfriaron sobre una banda transportadora enfriada por aire, y se granularon en un granulador para formar granulado de macarrón.

5 La densidad aparente del granulado ascendía a 600 g/l. La densidad aparente de partida del granulado de copoliéster empleado como soporte de concentrado, ascendía igualmente a 600 g/l. No tuvo lugar ningún espumado previo del granulado de concentrado por descomposición parcial del agente porógeno, puesto que la temperatura de la masa durante la preparación del concentrado pudo mantenerse muy por debajo de la temperatura de fusión o de descomposición del agente porógeno empleado. El concentrado de agente porógeno preparado de este modo se mezcló con el granulado de poli(tereftalato de tetrametileno) reforzado con fibras de vidrio de los ejemplos de comparación 1 y 3, en la proporción en peso de 19:1 (concentración final del agente porógeno en la mezcla total, 0,5% en peso), en un mezclador de funcionamiento lento (véase ejemplo de comparación 1). Ya después de un tiempo de mezclado de 1,5 minutos, se consiguió un mezclado homogéneo. En el mezclador no se formó ninguna clase de residuos.

25 Esta mezcla, en las condiciones mencionadas en los ejemplos de comparación 1 a 3, se moldeó por inyección en la misma máquina de moldeo por inyección, para obtener placas espumadas estructurales de 10 mm de espesor, pudiéndose mantener el tiempo de enfriamiento de 150 segundos. La densidad de las placas ascendió a $1,0 \text{ g/cm}^3$.

30 Las placas, en contraposición con las placas de los ejemplos de comparación 1 a 3, tenían una superfi-

1 cie especialmente lisa y uniforme, las estructuras eran apenas apreciables, no se había modificado el color propio y éste se correspondía en el tono del color al de las placas de los ejemplos de comparación 1 y 2.

5 Con el concentrado de agente porógeno de acuerdo con la invención se pudo comprobar una eficacia claramente mayor, para una cantidad de partida idéntica de 0,5% en peso del mismo agente porógeno, frente a los ejemplos de comparación 1 y 2. Mientras que con este concentrado, en
10 la producción de las placas con la máquina de moldeo por inyocación compacta empleada, se pudo conseguir una densidad mínima de $0,8 \text{ g/cm}^3$, (la densidad mínima se consigue cuando el molde se llena justamente con la dosificación mínima posible de masa), con el mismo ajuste de la máquina y la misma
15 dosificación de material, con masas de acuerdo con los ejemplos de comparación 1 y 2 no se pudo conseguir un llenado suficiente del molde. La densidad mínima conseguible era, con masas según el ejemplo de comparación 1, de $0,95 \text{ g/cm}^3$, y con masas según el ejemplo de comparación 2, de $1,05$
20 g/cm^3 . Con el contenido de agente porógeno establecido de la masa de moldeo del ejemplo de comparación 2, no fue posible conseguir densidades más bajas mediante aumento del contenido de agente porógeno.

25 En contraposición con los ejemplos de comparación 1 a 3, mediante la utilización del concentrado de agente porógeno de acuerdo con la invención, se produjo una estructura porosa de celdas especialmente finas y uniformes. Con ello se fomenta eficazmente el efecto de nucleación provocado ya por la adición de fibras de vidrio.

Ejemplo 2.

1
5
10
A partir de poli(tereftalato de tetrametileno) reforzado con fibras de vidrio, según el ejemplo de comparación 1, y del concentrado de agente porógeno y copoliéster según el ejemplo 1, se preparó una mezcla en proporción de 19:1, en un mezclador para cemento usual. El mezclador pudo permanecer abierto durante la operación de mezclado, en contraposición con el caso de la incorporación por mezclado de agente porógeno en forma de polvo, de manera tal que fue posible un control constante de la operación de mezclado. La operación de mezclado pudo estar terminada al cabo de 2 minutos.

15
20
25
30
Esta mezcla se transformó para formar placas con espesores de pared de 6 a 10 mm, en una máquina de moldeo por inyección de material espumado-termoplástico (máquina TSG), modelo constructivo de Schloemann-Siemag, tipo Structomat ST 6000-170, con un molde de placas cuádruple. El diámetro D del tornillo sin fin de la unidad plastificadora era de 80 mm, la longitud del tornillo sin fin de 20 D. El émbolo de transferencia tenía un diámetro de 130 mm, y la carrera del émbolo de transferencia era de 500 mm. El peso total de las placas era de 1,5 kg, con una densidad de 1,0 g/cm³. Las temperaturas de la banda de calefacción en el cilindro del tornillo sin fin eran (alimentación -----> cambio de dirección) de 200-260-260°C, la temperatura de la banda de calefacción de la boca de cambio de dirección se había ajustado a 240°C, y ambas zonas de regulación del cilindro de transferencia tenían una temperatura de regulación de 240°C. La temperatura de la banda de calefacción de

1 boquilla ascendía a 250°C. De este programa de temperaturas
resultó una temperatura de la masa de 255°C. El número de
revoluciones del tornillo sin fin durante la plastificación
era de 50 revoluciones por minuto y la presión estática apli
5 cada durante la plastificación estaba próxima a 30 kp/cm².

La presión de inyección aplicada por el émbolo
del cilindro de transferencia estaba próxima a 185 kp/cm²,
y el tiempo de inyección ascendió a 3,5 segundos. La tempe-
ratura del molde se mantuvo a 40°C con un dispositivo de
10 atemperamiento, y el tiempo de enfriamiento ascendió a 120
segundos.

Con el concentrado de agente porógeno de acuer
do con la invención fue posible una transformación exenta
de polvo y de olores, y sin residuos. Las placas espumadas
15 estructurales tenían una superficie lisa y uniforme, con el
color propio de la masa de moldeo empleada.

Con esta máquina, debido a la buena actividad
del concentrado de agente porógeno de acuerdo con la inven-
ción, se pudo conseguir, con un tiempo de inyección de 1
20 segundo, una densidad mínima de la pieza moldeada de 0,75
g/cm³, con un llenado irreprochable del molde, lo que corres
pondía a una reducción de densidad de aproximadamente 51%.

Ejemplo 3.

25

Un granulado de poli(tereftalato de tetrameti-
leno) sin reforzar, con una viscosidad reducida de 1,3
dl/g y una densidad de 1,31 g/cm³ se mezcló con el concen-
trado de agente porógeno del ejemplo 1, en la proporción
30 19:1. Como aparato mezclador sirvió un bidón cuadrado de

1 hojalata, en el que se mezcló a mano con movimientos girato-
rios de tambaleo. Debido a la fácil miscibilidad del con-
centrado de agente porógeno, se había conseguido ya al cabo
de 20 revoluciones un mezclado suficiente. Esta mezcla se
5 transformó en la máquina de moldeo por inyección compacta
descrita en el ejemplo de comparación 1, en las condiciones
aquí indicadas, para formar placas espumadas estructurales
de 10 mm de espesor. La densidad de las placas estaba próxi-
ma a $0,85 \text{ g/cm}^3$, lo que correspondía a una reducción de den-
10 sidad de 35%. Las superficies de las placas eran lisas y u-
niformes y no se había modificado el color propio del gra-
nulado empleado.

Ejemplo 4.

15 Un granulado de poli(tereftalato de tetrameti-
leno), reforzado con 30% en peso de fibras de vidrio, el
cual tenía una viscosidad reducida de 1,5 dl/g, se mezcló,
como se describe en el ejemplo 3, con el concentrado de a-
20 gente porógeno del ejemplo 1, y se transformó en las condi-
ciones descritas en el ejemplo de comparación 1, para for-
mar placas espumadas estructurales de 10 mm de espesor.
Mientras que en el caso de utilizarse agente porógeno en
forma de polvo de acuerdo con el ejemplo de comparación 1,
25 debido a la mala fluidez de la masa fundida, a consecuencia
de la alta viscosidad en fusión, sólo se podían producir
placas con superficie rugosa y de mal aspecto, las placas
tenían superficies comparativamente lisas.

Ejemplo 5.

Un granulado de poli(tereftalato de etileno) reforzado con 33% en peso de fibras de vidrio aprestado de modo ignífugo (agente de ignifugación: 10% en peso de poli(bisacrilato de tetrabromoxililenglicol) reticulado, 4% en peso de trióxido de antimonio), se mezcló en la proporción de 19:1 según el método descrito en el ejemplo de comparación 1, con el concentrado de agente porógeno según el ejemplo 1. La densidad ascendió a $1,73 \text{ g/cm}^3$. Esta mezcla se moldeó por inyección, como se describe en el ejemplo de comparación 1, para formar placas espumadas estructurales de 10 mm de espesor. Las temperaturas de la banda de calefacción (alimentación -----> boquilla) tenían valores de ajuste de 250-270-285-295°C. De ello resultó una temperatura de la masa de 280°C. La temperatura del molde ascendió a 120°C y el tiempo de enfriamiento a 220 segundos. Con una densidad de $1,04 \text{ g/cm}^3$, la reducción de densidad estaba próxima a 40%. Las superficies de las placas sólo tenían una ligera estructura.

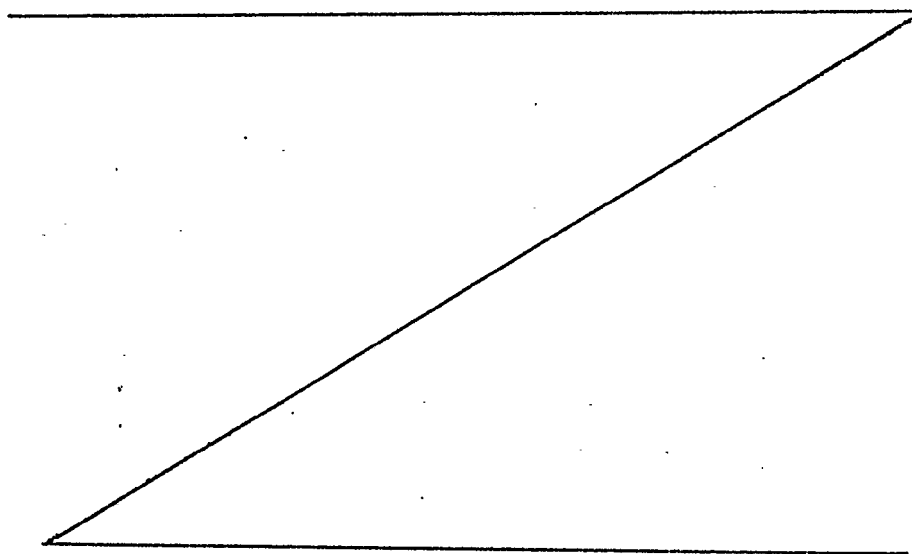


TABLA 1

Ejemplo de com paración 1 Ejemplo de com paración 2 Ejemplo de com paración 3 Ejemplo 1

Superficie de la pieza moldeada	2	2	3	1
Color propio	1	1	2	1
Estructura de poros	2	2 - 3	2 - 3	1
Actividad del agente porógeno	2	3	1 - 2	1
Tiempo de enfriamiento en segundos	150	150	200	150

Normas de evaluación

Superficie de la pieza moldeada

- 1=lisa, estructura apenas reconocible
- 2=moderada, estructura para claramente visible
- 3=mala, líneas de estructura marcadas

Color propio

- 1=inalterado
- 2=alterado

Estructura de poros

- 1=de celdas finas, uniformes
- 2=de celdas finas, irregulares
- 3=en parte de celdas gruesas y formación de porosidades

Actividad del agente porógeno

- 1=muy buena, alto rendimiento
- 2=satisfactoria, rendimiento reducido
- 3=mala, rendimiento bajo



TABLA 2

Norma de ensayo 1)	Dimensio- nes	Ejemplo de comparación			Ejemplo 1
		1	2	3	
Densidad	g/cm ³	1,05	1,1	1,0	1,0
Resistencia a la rotura	N/mm ²	54	52	45	54
Alargamiento en la rotura	%	1,8	1,5	1,2	2,0
Módulo de tracción E	N/mm ²	42	40	38	44
Resistencia a la flexión	N/mm ²	91	88	82	90
Módulo de flexión E	N/mm ²	36	35	30	37
Resistencia al impacto	kJ/m ²				
	+23°C	12	14	8	20
	-40°C	10	10	5	17

1) Los ensayos tuvieron lugar con ayuda de las normas DIN indicadas. Las normas DIN tienen validez para piezas compactas y prescriben un espesor de probeta de 4 mm. Los valores indicados se obtuvieron con probetas que se habían sacado de placas espumadas estructurales de 10 mm de espesor.

REIVINDICACIONES

1

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Procedimiento para la preparación de un concentrado de agente porógeno a base de un agente porógeno químico y un material sintético termoplástico como material de soporte, caracterizado porque en calidad de material de soporte se utiliza un poliéster y/o copoliéster saturado, con un punto de fusión de cristalitas comprendido
15 entre 100 y 220°C, preferentemente entre 160 y 200°C, y con una viscosidad reducida de 0,4 dl/g a 1,6 dl/g, preferentemente de 0,7 dl/g a 1,0 dl/g y se incorpora homogéneamente el agente porógeno pasando por la fase de fusión del poliéster o copoliéster, y porque a continuación se desmenuza el concentrado.
20

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque los poliésteres y copoliésteres proceden, en lo que se refiere a su componente ácido, total
25 mente o en más de 50% en moles, de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliésteres, empleándose concomitantemente como ácidos conjuntamente utilizados, eventualmente, para completar hasta 100% en moles, uno o varios
30 otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos saturados, de 2 a 12 átomos de carbono entre los grupos funcionales, o sus derivados formadores de poliésteres, y, en lo

1 que se refiere al componente diol, de uno o varios glicoles alifáticos de 2 a 12 átomos de carbono.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, caracterizado porque los poliésteres y copoliésteres, en lo que se refiere al componente diol o al componente diol conjuntamente utilizado, proceden de etilenglicol y/o propanodiol-1,2 y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 y/o pentanodiol-1,5 y/o neopentilglicol y/o hexanodiol-1,6 y/o octanodiol-1,8 y/o ciclohexanodimetanol.

4a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado porque los copoliésteres proceden, en lo que se refiere al ácido conjuntamente utilizado, de ácido isoftálico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido succínico y/o ácido glutárico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, o de sus derivados formadores de poliésteres.

5a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1a a 4a, caracterizado porque los copoliésteres proceden, en lo que se refiere a su componente ácido, de 90 a 60% en moles de ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliésteres, y de 10 a 40% en moles de uno o varios ácidos conjuntamente utilizados.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 5a, caracterizado porque los copoliésteres proceden, en lo que se refiere al componente diol, de butanodiol-1,4, siendo reemplazado eventualmente hasta 10% en moles del butanodiol-1,4, por uno o varios otros dioles de 2 a 12 átomos de carbono.

7a.- Procedimiento según la reivindicación 5a,

1 caracterizado porque los copoliésteres proceden, en lo que
se refiere a su componente ácido, de 65 a 75% en moles de
ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliés-
2 teres, y, en lo que se refiere al componente ácido conjunta-
5 mente utilizado, de ácido adípico, y, en lo que se refiere
al componente diol, de butanodiol-1,4.

8a.- Procedimiento según la reivindicación
5a, caracterizado porque los copoliésteres proceden, en lo
que se refiere al componente ácido, de 85 a 60% en moles de
10 ácido tereftálico o de sus derivados formadores de poliés-
teres, y de 15 a 40% en moles de ácido isoftálico o de sus
derivados formadores de poliésteres y, en lo que se refiere
al componente diol, de butanodiol-1,4.

9a.- Procedimiento según la reivindicación
15 8a, caracterizado porque el ácido isoftálico se reemplaza,
total o parcialmente, por ácido azelaico y/o adípico y/o
sebáico.

10a.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1a a 5a, caracterizado porque los copoliésteres
20 proceden, en lo que se refiere al componente ácido, de 80
a 70% en moles de ácido tereftálico o de sus derivados for-
madores de poliésteres, de 20 a 30% en moles de uno o va-
rios otros ácidos aromáticos y/o de uno o varios ácidos sa-
turados alifáticos conjuntamente utilizados con 2 a 12 áto-
25 mos de carbono entre ambos grupos carboxilo, y, en lo que
se refiere al componente diol, de etilenglicol, siendo reem-
plazado eventualmente hasta 10% en moles de etilenglicol
por uno o varios dioles de 3 a 12 átomos de carbono.

11a.- Procedimiento según las reivindicacio-
30 nes 2a ó 3a, caracterizado porque los poliésteres proceden,

1 en lo que se refiere al componente diol, de hexanodiol-
-1,6 y, en lo que se refiere al componente ácido, de ácido
tereftálico.

5 12a.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1a a 11a, caracterizado porque el agente porógeno
es 5-fenil-tetrazol o 5-ftalimidotetrazol.

10 13a.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1a a 12a, caracterizado porque los agentes poróge-
nos utilizados tienen temperaturas de descomposición en el
margen de 120 a 260°C, preferentemente de 200 a 260°C.

15 14a.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1a a 13a, caracterizado porque los concentrados
de agente porógeno se utilizan como componente que despren-
de gas porógeno, en la producción de piezas moldeadas espu-
madas estructurales a base de poli(tereftalatos de alcohili-
leno) de alto peso molecular, especialmente de poli(teref-
talato de tetrametileno).

20 15a.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1a a 13a, caracterizado porque los concentrados
de agente porógeno se utilizan como componente que despren-
de gas porógeno, en la producción de piezas moldeadas espu-
madas estructurales, provistas con material de carga y/o
reforzadas y/o ignifugadas, que contienen eventualmente
25 otras sustancias aditivas, a base de poli(tereftalatos de
alcoholeno), preferentemente de poli(tereftalato de tetra-
metileno).

30 16a.- Procedimiento según la reivindicación
15a, caracterizado porque los concentrados de agente poró-
geno se utilizan como componente que desprende gas poróge-
no, en la producción de piezas moldeadas espumadas estruc-

1 turales, reforzadas con fibras de vidrio, eventualmente i₂
nifugadas, de poli(tereftalato de tetrametileno).

17^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
CONCENTRADO DE AGENTE POROGENO.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26. MAR 1977

P.A.

Alberto de Elacburu
Por Fozes.



10

15

20

25

30

FMN./