



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co

BOGOTA, A.A. 92397

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00003444 00000003

Folios: 2

Fecha (AMD): 2003-01-29 16:15:18

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

MINISTERIO DE DESARROLLO ECONOMICO

REF: EXPEDIENTE : **00003444**

SOLICITANTE: HUNTSMAN ICI CHEMICALS, LLC

FECHA DE LA SOLICITUD: ENERO 21, 2000

TITULO: PROCESO PARA LA PREPARACION DE POLIURETANOS
TERMOPLÁSTICOS ESPUMADOS

ASUNTO: SOLICITUD ESTUDIO DE FONDO

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la Sociedad solicitante, por el presente escrito atentamente solicito a Usted que habiéndose surtido la publicación de la presente solicitud, en la Gaceta de la Propiedad Industrial N°.520 de fecha Septiembre 27 de 2002 se proceda con el estudio de Fondo.

Para tal fin me permito anexar la tasa correspondiente.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

T.P.No. 20824 del CSJ

P-294



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00003444 00000003

Folios: 2

Fecha (AMD): 2003-01-29 16:15:18

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 538 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE PAGO : 03 - 2,609
FECHA : ENERO 14 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEB. ANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. FACE	FECHA PGO	VAL. PAGO
DEB. MODESTO P. DE	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	1001706	15/01/2003	201,700.00

***** CONCEPTO *****

IDENTIFICACION	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-01	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	335,000.00
	TOTAL :	335,000.00

TRESCIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS

FECHA APLICACION DEL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

68
62
375
2005-08-11
P-294

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Bogotá D.C., Julio 29 de 2005

Doctora

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Apoderado **HUNTSMAN ICI CHEMICALS, LLC**

ASUNTO	Radicación	00-3444
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430 6864
	Oficio	
	Folios	019

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados:

- A. Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, comprendido en los folios 4 a 19 del expediente correspondiente a la solicitud en estudio, tal como fue radicado al inicio del trámite.
- B. El capítulo reivindicatorio tomado en cuenta para el presente estudio comprende 22 reivindicaciones y se encuentra en los folios 20 a 21, tal como fue radicado al inicio del trámite.
- C. Conforme lo establecen los artículos 9, 10 y 11 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, la presente solicitud en estudio fue presentada el 21 de enero de 2000, en el momento de la radicación se reclamó prioridad. La copia certificada de la solicitud cuya prioridad fue reivindicada (EP 99101359 de enero 26 de 1999) aparece junto con la traducción de las reivindicaciones en los folios 31 a 47.

2. Objeto de la invención:

- A. Las reivindicaciones 1 a 22 de la solicitud en estudio se refieren a: un proceso para la preparación de poliuretanos termoplásticos espumados, caracterizado porque el espumado del poliuretanos termoplástico se lleva a cabo en presencia de microesferas térmicamente expandibles.
- B. El objeto de la solicitud se puede clasificar según la clasificación internacional como C 08 J 9/32.

3. Claridad de la Solicitud:

- A. En el artículo 30 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina se establece: "Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. Las reivindicaciones podrán ser independientes o dependientes. Una reivindicación será independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior. Una reivindicación que se refiera a dos o más reivindicaciones anteriores se considerará una reivindicación dependiente múltiple." En el artículo 51 se establece además: "El alcance de la protección conferida por la patente estará determinado por el tenor de las reivindicaciones."

El solicitante caracteriza el objeto de las reivindicaciones 20 y 21 por el resultado, mas no por la forma en que llegó a ese resultado. Las reivindicaciones deben caracterizar un producto por la forma o constitución del mismo, las partes que lo componen y todo lo que permita establecer de cómo se llegó a ese resultado. No se aceptan reivindicaciones que caractericen resultados porque de esa manera el alcance de la protección incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado.

De acuerdo con lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad según lo establecido en el artículo 30 de la Decisión 486. El solicitante deberá anexar un nuevo capítulo reivindicatorio con todas las correcciones aquí requeridas.

4. Evaluación de la unidad de invención

El artículo 25 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece: "La solicitud de patente sólo podrá comprender una invención o un grupo de invenciones relacionadas entre sí, de manera que conformen un único concepto inventivo."

Tal como está redactado el capítulo reivindicatorio no se mantiene la unidad de invención entre el objeto de las reivindicaciones 20 y 21 y las demás. En las mencionadas reivindicaciones 20 y 21 se reclama protección para poliuretanos termoplásticos sin relacionarlos de ninguna manera con el proceso de las demás reivindicaciones.

De acuerdo con lo anterior, la presente solicitud no cumple con el requisito de unidad de invención según el artículo 25 de la Decisión 486.

5. Determinación del estado de la técnica:

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión establece que: "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida."

"Solo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica el contenido de una solicitud de patente en trámite

ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40"

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 26 de enero de 1999, tomando en cuenta la prioridad reivindicada.

Consultadas las bases de datos y los archivos con que cuenta la entidad, especialmente bajo las clasificaciones C 08 J 9/32, se encontró que antes del 26 de enero de 1999 habían sido publicados los documentos enumerados en la siguiente tabla.

No.	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	EP 0 692 516	Massgenauer thermoplastischer syntaktischer Schaum	1996-01-17
D2	JP 10152575	Foaming and molding of thermoplastic resin	1998-06-09
D3	28 Convención de OCCAA	Expandable microspheres	Julio de 1986
D4	Kunststoffe 82	Mikrohohlkugeln aus Kunststoff	1992

6. Evaluación de los requisitos de patentabilidad:

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina establece que: *"Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial"*.

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad del objeto de la solicitud reivindicado en la solicitud en estudio.

A. Evaluación de la Novedad:

El artículo 16 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Una invención se considerará nueva cuando no esté comprendida en el estado de la técnica." "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida."

El documento D1 trata de un proceso mediante el cual se preparan poliuretanos termoplásticos espumados y el espumado de poliuretanos termoplásticos se lleva a cabo en presencia de microesferas térmicamente expandibles.

El documento D2 también menciona el proceso de obtención de poliuretanos en presencia de microcápsulas expandibles.

En el documento D3 se revelan las microesferas, cuyo uso es la característica principal del proceso reivindicado en la solicitud estudiada. Puesto que las microesferas eran ya conocidas y los usos no son susceptibles de protección bajo la vigente legislación andina, se considera que el objeto de la solicitud no es nuevo.

El documento D4 revela el uso de microesferas en la fabricación de poliuretanos plásticos.

Por lo tanto, la novedad de la primera reivindicación se ve afectada por lo publicado en D1, D2, D3 o D4.

B. Evaluación del nivel inventivo:

El artículo 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina dispone que: "Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".

El documento D1 divulga una composición termoplástica que contiene microesferas expandibles y un agente de soplado adicional. El termoplástico puede ser un poliuretano. El objeto del documento D1 resuelve el mismo problema que el objeto de la solicitud estudiada. Luego, el nivel inventivo del objeto reivindicado se habría derivado de manera evidente por parte de un técnico medio en la materia.

Así mismo, en el documento D4 se ilustra que un técnico medio en la materia estaría inclinado a usar las microesferas expandibles que contienen un hidrocarburo, isopentano, para producir los poliuretanos plásticos que son producidos mediante el proceso reivindicado. Luego sólo el documento D4 o en combinación con D1, sugieren a un técnico medio la solución del problema planteado por el solicitante.

Por lo tanto, la solicitud en estudio no cumple con el requisito de nivel inventivo establecido por el artículo 18 de la Decisión 486.

C. Resumen

En conclusión los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud podrían encontrarse afectados así:

No.	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito afectado
D1	EP 0 692 516	1 a 22	Novedad y nivel inventivo
D2	JP 10152575	1 a 22	Novedad y nivel inventivo
D3	28 Convención de OCCAA	1 a 22	Novedad y nivel inventivo

72
66

No.	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito afectado
D4	Kunststoffe 82	1 a 22	Novedad y nivel inventivo

Se anexa copia de las anterioridades mencionadas.

7. Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la decisión 486 de la Comisión de la comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e) del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 11 AGO. 2006

CONCEPTO TÉCNICO Número: 1103	EXAMINADOR TÉCNICO Código: 202043
---	---

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 692 516 A1

73
62

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

17.01.1996 Patentblatt 1996/03

(51) Int. Cl.⁶: C08J 9/32, A43B 13/04

(21) Anmeldenummer: 94111016.5

(22) Anmeldetag: 15.07.1994

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT CH DE ES FR GB IT LI PT

(72) Erfinder: Burger, Hans-Joachim

D-92245 Kümmersbruck (DE)

(71) Anmelder: Burger, Hans-Joachim

D-92245 Kümmersbruck (DE)

(54) **Massgenauer thermoplastischer syntaktischer Schaum**

(57) Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum, dadurch gekennzeichnet, daß durch mindestens zwei unabhängig voneinander ablaufende Schäumprozesse ein feinporiger und leichter, weder einfallender noch nachtreibender warmformbarer Schaum entsteht, der auch aus Alt- und Abfallteilen mäßig warm reformierbar ist.

EP 0 692 516 A1

74-
68

Beschreibung

Nach dem Stand der Technik werden thermoplastische Schäume als Blöcke, Platten oder Formteile mittels Pressen, Extrudern oder Spritzgießmaschinen derart hergestellt, daß eingespeiste Gase oder gasende Zusätze die mittels Wärme aufgeschmolzenen Thermoplaste aufschäumen. Schaumstruktur, Porengröße, Zellenart, Dichte und sonstige physikalische Eigenschaften sind in weiten Grenzen variabel und abhängig von Schmelzviskositäten, Gasdruck, Gasausbeute, Expansionsvolumen u.a.m.

Die in der Praxis gleichmäßigsten und feinporigsten Schaumstrukturen (z.B. bei Schuhsohlen) werden derzeit erreicht, wenn die durch Gase geschäumte Schmelze in heißen Werkzeugen bei der Formgebung peroxidisch vernetzt werden. Dabei ergeben sich zwei grundsätzliche Nachteile:

1. Die zur Vernetzung notwendige Zeitspanne erzwingt einen langen Herstellzyklus (z.B. 7 bis 12 Minuten bei Schuhsohlen oder Ballonrädern) und
2. in heißen Formen vernetzende Thermoplastschäume z. B. aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder Polyurethanen expandieren durch inneren Restgasdruck nach dem Entformen beträchtlich um z.B. 15 bis 35 %. Das bedingt, daß die sehr stark verkleinerten Formen durch Versuche zu den Wunschmaßen korrigiert werden müssen. Auch dann sind die erreichbaren Maßtoleranzen meist so groß, daß eine ausschußarme Produktion nicht gewährleistet ist.

Eine andere Art des thermoplastischen Schäumens ist das Spritzen der begasten Schmelze in kalte Formen ohne peroxidische Vernetzung. Hierbei reduziert sich der Zyklus um 50 bis 70 %, und die Teile sind maßhaltig, jedoch ist die Schaumstruktur meist völlig unbefriedigend.

Alle aufgeführten Probleme können mit der erfindungsgemäßen Rezeptur und der zugehörigen Technologie auf einfache und wirtschaftliche Weise gelöst werden.

Der als Produktbezeichnung gewählte Begriff Doppelschaum leitet sich davon ab, daß mindestens zwei getrennt voneinander ablaufende Schäumprozesse stattfinden: Ein durch Wärme gasendes eingearbeitetes oder aufgetrommeltes chemisches Treibmittel in einer Thermoplastschmelze bewirkt bei entsprechender Temperatur einen Bläheeffekt, der wie bekannt einen Schaum erzeugt. Parallel dazu expandieren z.B. bei ähnlichem Temperatur-Niveau auch in den Thermoplasten eingearbeitete oder aufgetrommelte sogenannte Microballons zu eigenhäutigen, winzigen gasgefüllten Ballons. Handelsübliche Produkte können Häute haben aus Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polymethylmetacrylat, Polyacrylnitril u.ä.

Um feinstrukturierte leichte Schäume zu erzeugen, sind die Komponenten so zu wählen, daß mit einigen

Überschneidungen als erstes das aufzuschäumende Grundpolymer schmilzt, dann die Treibmittel gasen, etwa gleichzeitig die Microballonhäute erweichen und die Microballons expandieren.

Spezielle Rezepturen ermöglichen eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Produktion von Platten oder Formteilen besonders hoher Qualität, was folgendermaßen erklärbar und in geeignetem Mikroskop sichtbar ist:

- 10 Heiße thermoplastische unvernetzte Schaumschmelze neigt temperatur-, zeit- und viscositätsabhängig zum Zusammenbruch, so daß aus vielen Zellen ungleichmäßige Löcher im Schaum entstehen. Da die zur Erstarrung der Schmelze notwendige Wärmeabfuhr aus Schaum ungünstig ist, sind besonders dicke Stellen wegen der lange anstehenden Temperatur störungsgefährdet. Die erfindungsgemäß eingebrachten Microballons haben in geblähtem Zustand elastische (aber stabile) Häute mit erhöhtem Schmelzpunkt, so daß diese Microballons ein Stützgerüst für den Schaum darstellen. Andererseits haben brauchbare Werkstoffe, die nur mit Microballons versetzt sind, keine Dichten unter ca. 0,45 g/cm³, da bekanntlich die Zwickel in einer Kugelpackung ca. 35% eines Gesamtvolumens ausmachen, und anzunehmen ist, daß im Normalfall diese Zwickel mit weitgehend kompakter Schmelze gefüllt sind.

Erst die erfindungsgemäße Kombination von Hohlkugeln mit Schaum ermöglicht Dichten bis ca. 0,1 g/cm³ mit den angeführten Vorteilen hinsichtlich Schaumstabilität und Struktur bei hohen Zähigkeiten, die bei thermoplastischen Elastomeren oft charakteristisch sind. Die Doppelschaumbildung in einem Arbeitsgang gepaart mit hoher Abbildungsgenauigkeit in relativ kurzen Herstellzyklen sind von hoher Wirtschaftlichkeit und bisher unbekannter technischer Qualität. Deshalb sind Anwendungen in der Schuhindustrie, der Orthopädie, der Sportartikelindustrie, der Spielwarenindustrie, der Autoindustrie, der Elektronik, der Sicherheitstechnik und vielem anderen möglich.

Rezepturbeispiel für Schuhaulbausohlen und Ausführungstechnologie:

100,0 GT Ethylenvinylacetat-Copolymer
mit einem Vinylanteil von 28 GT,
einem Schmelzpunkt von ca. 90°C,
einer Schmelzviskosität von 8 g/10 Min. und
einer Härte von 80 Shore A
werden in einer Mischtrommel bei Raumtemperatur mit

0,5 GT Weißöl oberflächlich leicht klebrig gemacht;
10,0 GT Treibmittel Acodicarbonamid-Pulver
mit einer Aufschäumtemperatur von ca. 120°C
und
10,0 GT Microballon Schaumkonzentrat auf Acrylnitrilbasis

mit einer Aufschäumtemperatur von ca. 130°C
werden bei Raumtemperatur intensiv zu einer verarbeitungsfertigen lagerfähigen Mischung aufbereitet.

Solcherart Rezepturen sind stark variabel und können auch mit Antistatika, Farbstoffen u.ä. versetzt werden.

Zur Herstellung von z.B. orthopädischen Aufbau-
sohlen wird die beschriebene Mischung in eine
Spritzgießmaschine gegeben, die das notwendige Volu-
men bei ca. 130°C aufschmilzt, homogenisiert und nach
dem Öffnen einer Verschlusdüse in das auf ca. 2°C
gekühlte Werkzeug einspritzt.

Eine andere praktikable Möglichkeit ist, beschrie-
bene Mischung in einem Extruder aufzuarbeiten, über
eine Strangdüse als Band oder Schnur zu fördern, ein
entsprechendes Stück abzuschneiden, dieses in eine
offerte Form zu legen und sie zur Formung und Abküh-
lung zu schließen. Besonders bei leichten Schäumen ist
diese Methode wegen Vermeidung strukturschädigen-
der Scherung zu empfehlen.

Im Extruder und/oder unmittelbar beim Verlassen
der Düse expandiert die Masse zu Doppelschaum, der
im formgebenden Werkzeug erstarrt. Bei maximalen
Wanddicken von ca. 30 mm liegt die zyklusbestimmende
Abkühlzeit bei ca. 2,5 Minuten. Wenn in der Aufberei-
tungsmaschine, z.B. einer Schneckenstritzgieß-
maschine oder einem Extruder, eine
Mindestaufschäumzeit und Mindestaufschäumtemper-
atur (z.B. 2 Minuten bei 130°C) eingewirkt hat, kann die
Masse innerhalb der Maschine oder außerhalb der
Maschine auf wenig über die Schmelztemperatur der
thermoplastischen Grundkomponente abgesenkt und
(z.B. in einem Wärmeschrank) über Stunden verform-
ungsplastisch bei z.B. 100°C bereitgehalten werden.

Es ist auch möglich, abgekühlte und portionierte
Stücke der Schaummasse im Wärmeschrank wieder auf
Verformungstemperatur zu erwärmen und dann in kalte
Formen beliebiger harter Werkstoffe (auch z.B. Holz
oder Gips) einzudrücken.

Die einfach rezeptierbare hohe Klebrigkeit des
erfindungsgemäßen Doppelschaums kann neben
pastös dickenausgleichenden Verklebungen beispiele-
weise auch genutzt werden, um einen gesamten Schu-
haufbau durch formendes verbindendes
Zusammenpressen einschließlich Innensohlen, Brand-
sohlen, Laufsohlen und Einlagen höchst einfach und
wirtschaftlich auch im Handwerksbetrieb durchzuführen.

Im medizinisch-orthopädischen Bereich können
Doppelschaumbänder etc. als anformbare, leichte Stütz-
oder Korrekturschienen und -elemente fast ohne
Aufwand angepaßt werden.

Die gute Anpaßmöglichkeit ist auch nutzbar, leichte
und hautsympathische Halteelemente im Behinderten-
bereich zu formen.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Doppels-
schaum nach der beschriebenen Aufbereitung zu Stan-
gen unterschiedlicher Querschnitte geformt werden.
Solcherart lagerfähiger Vorprodukte können z.B. in
beheizten Ausdrückgeräten plastifizierbar temperiert
werden, um z.B. als Dichtprofile in Gehäuse eingespritzt
zu werden. Im Gegensatz zu anderen bekannten Schäu-
men können hier die kritischen Anfangs- und End-

verbindungen mechanisch leicht nachgeformt werden.
Auf ähnlich Weise können auch Hohlräume mit beschrie-
bener Schaummasse gefüllt werden, wobei die mäßige
Formungstemperatur, das gute Haftvermögen, der nie-
drige $\tan \delta$, die Wasserdichtigkeit und Tieftemperatur-
Elastizität auch im Elektronikbereich einen höchst effek-
tiven Einsatz darstellt.

Bei entsprechender Auswahl der Komponenten
kann der erfindungsgemäße Schaum auch besonders
leicht recyclefähig und umweltfreundlich rezeptiert wer-
den. Ausschuß-, Rest- und Alerteile können nach Wied-
erwärmung neu formgestaltet werden.

Sollen Rückstellkräfte, Temperaturverhalten u.ä.
verbessert werden, kann dieser Doppelschaum ohne
oder mit Vernetzungshilfsmitteln durch entsprechende
Gamma-Bestrahlung wirtschaftlich so verändert werden,
daß dieser Doppelschaum einem bei der Herstellung
peroxidisch vernetzten System physikalisch
gleichkommt.

Patentansprüche

1. Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum,
dessen Schaumstruktur bei wirtschaftlicher Herstel-
lung weder zusammenbricht, noch maßverändert
nachexpandiert;
2. Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
handelsüblichen Schaumformulierungen ein zusätz-
lich expandierendes microballonbildendes
Schaumkonzentrat beigegeben wird;
3. Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
Basismasse ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ein
thermoplastisches Polyurethan, ein Styrol-ethylen-
butylen-styrol oder ein ähnlicher thermoplastischer
Gummi (TR = thermoplastic rubber) verwendet wird;
4. Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum
nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei
einem der beiden Treibmittelkomponenten ein han-
delsübliches Treibmittel in trockenener Konsistenz
z.B. auf Basis Azodicarbonamid oder in flüssiger
Form z.B. auf Basis Freon-Fluorkarbon verwendet
wird;
5. Maßgenauer thermoplastischer Doppelschaum
nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als
zweite Treibmittelkomponente ein nicht expandi-
ertes Schaumkonzentrat auf Basis Polyvinyliden-
fluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril o.ä.
verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß diese
Komponente bei höherer Temperatur z.B. 130°C
eigenhautbildende Mikrohohlkugeln ergeben, die
hohle Stützgerüste in der Polymerschmelze darstel-
len;

26
70**FOAMING AND MOLDING OF THERMOPLASTIC RESIN**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP10152575
Veröffentlichungsdatum : 1998-06-09
Erfinder : SUZUKI HARUO
Anmelder : ACHILLES CORP
Veröffentlichungsnummer : ☐ JP10152575
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP19960327728 19961122
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert)
Klassifikationssymbol (IPC) : C08J9/32; B29C45/00; B29C47/00
Klassifikationssymbol (EC) :
Korrespondierende Patentschriften

Bibliographische Daten

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a uniformly and minutely foamed molded product having a beautiful surface by mixing a thermoplastic resin raw material with thermally expandable microcapsules, kneading and melting the mixture to expand the microcapsules, and subsequently molding the expanded mixture.

SOLUTION: This method for foaming and molding a thermoplastic resin comprises simultaneously charging a thermoplastic raw material and thermally expandable microcapsules into a hopper, mixing the materials, and subsequently foaming and molding the mixture in a die or a mold by the use of an extruder or an injection molding machine. When the thermoplastic resin of raw material is thermally melted in the extrusion or injection molding process, the synthetic resin outer shells of the thermally expandable microcapsules are softened, and a liquid or gas charged in the microcapsules is thermally expanded. Thus, the outershells of the microcapsules are expanded to form the foamed state. The method enables to select the sizes of the thermally expandable microcapsules, mix the selected microcapsules, control the foaming state, and thereby easily obtain an objective specific gravity.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

28-
72

with which foaming can be carried out to a target density.

Means of Resolution:

Thermally expandable microcapsules are mixed with the thermoplastic resin raw material and the thermally expandable microcapsules are expanded by the milling and melting heat and the mixture is foamed and moulded by extrusion moulding or injection moulding. In this way it is possible to achieve stable foaming in a state where a microcapsule is enveloped in each pore, to achieve a fine and uniform dense foamed state, to provide a beautiful surface, and to carry out foaming to a target density.

79
73

Scope of the Patent Claims

[Claim 1]

A method for the foaming and moulding by extrusion or injection moulding of a thermoplastic resin, characterised in that thermally expandable microcapsules are mixed with the thermoplastic resin raw material and the said thermally expandable microcapsules are expanded by the milling and melting heat as the mixture is moulded by extrusion moulding or injection moulding.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Technical Field of the Invention

The invention concerns a method for the foaming and moulding of a thermoplastic resin by extrusion moulding or injection moulding, being a method of moulding with which uniform and dense foaming can be achieved.

[0002]

Prior Art

Foaming and moulding using a thermoplastic resin is carried out for moulding a variety of synthetic resin products, and it is used to reduce the weight and to improve the thermal insulation properties of synthetic resin products, and to provide products with cushioning properties, by foaming.

[0003]

Examples of the usual methods of foaming and moulding with thermoplastic resins of this type include the methods where a chemical foaming agent is mixed with the thermoplastic resin raw material and the chemical foaming agent is thermally degraded by the heat on melting the thermoplastic resin raw material to produce a gas, and the methods in which steam or a gas

EXPANDABLE MICROSPHERES

Joergen Petersen, Nobel Industries, Sweden

1. INTRODUCTION

Manufacturing of expandable PVDC-Microspheres started in 1980 under the tradename of EXPANCEL® after a period of intense development work both in the laboratory and in small scale in our pilot plant.

The microspheres were first available unexpanded as a wet cake with a solid content of 65 per cent. In 1982 the product assortment was enlarged to include pre-expanded microspheres, both dry expanded (called EXPANCEL DE) and wet expanded (called EXPANCEL WE), as well as dried, unexpanded microspheres (called EXPANCEL DU).

Apart from the delivery form the different EXPANCEL grades are classified according to their expansion temperature and resistance to high temperature and chemicals.

EXPANCEL microspheres have some unique characteristics that make them useful in a wide range of applications. Their capability of expanding to 50 times their volume is utilised to reduce density and to form voids in products, with access to sufficient heating in their processing. These products are, among others, printing ink, paper and polyurethane.

In processes where in-situ expansion of microspheres is inappropriate, pre-expanded microspheres may be used. The pre-expanded microspheres, having a true density of only 30-35 kg/m³, are very effective in reducing weight. Because of their elasticity the expanded microspheres withstand mechanical strain very well and also give the final product a good impact resistance. Expanded microspheres are relatively small and have a narrow particle size distribution, which means that controllable voids are formed and that a minimum of strength loss occurs. This is an obvious advantage when comparing EXPANCEL to mechanical and chemical foaming.

This paper was presented at the 28th OCCAA Convention, McLaren Vale, South Australia, July, 1986, by G. Woodley, Hardie Trading Ltd.

2. PROPERTIES OF EXPANCEL

Composition

The microspheres are white, spherically formed particles with a shell consisting basically of a copolymer of vinylidene chloride and acrylonitrile. The polymeric shell encapsulates the blowing agent liquid isobutane under pressure.

When the microspheres are heated the thermoplastic shell softens at the same time as the isobutane increases drastically and gasifies, resulting in an expansion of the spheres. It has become possible to choose a specific expansion temperature between 80 and 100°C for the different EXPANCEL grades by varying the shell composition (Fig. 1). As can be noticed from the figure, expansion starting point and maximum expansion point are at about the same level for the different grades.

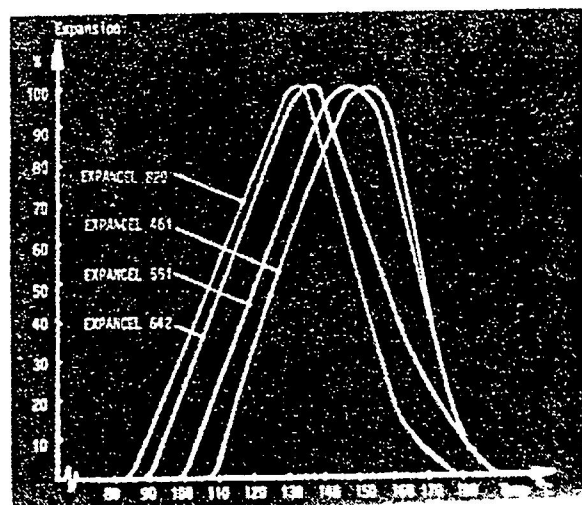
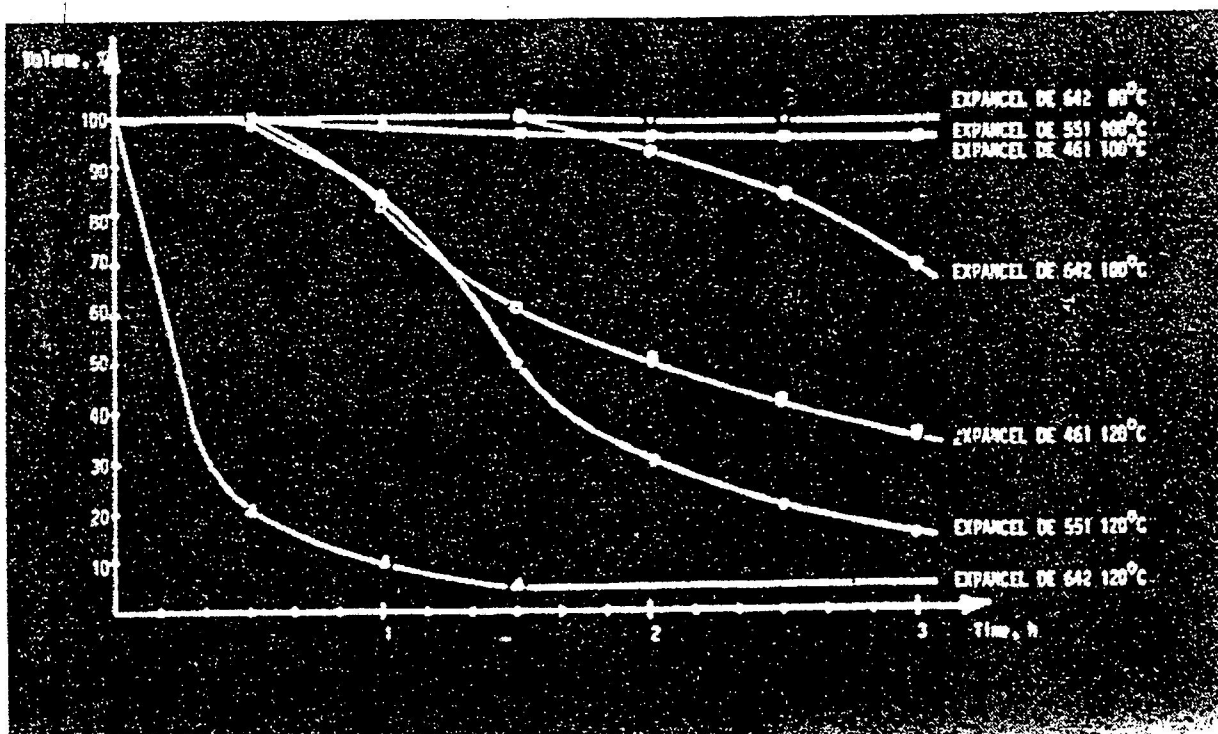


Fig. 1 Thermomechanical analysis of different EXPANCEL grades.



81
75

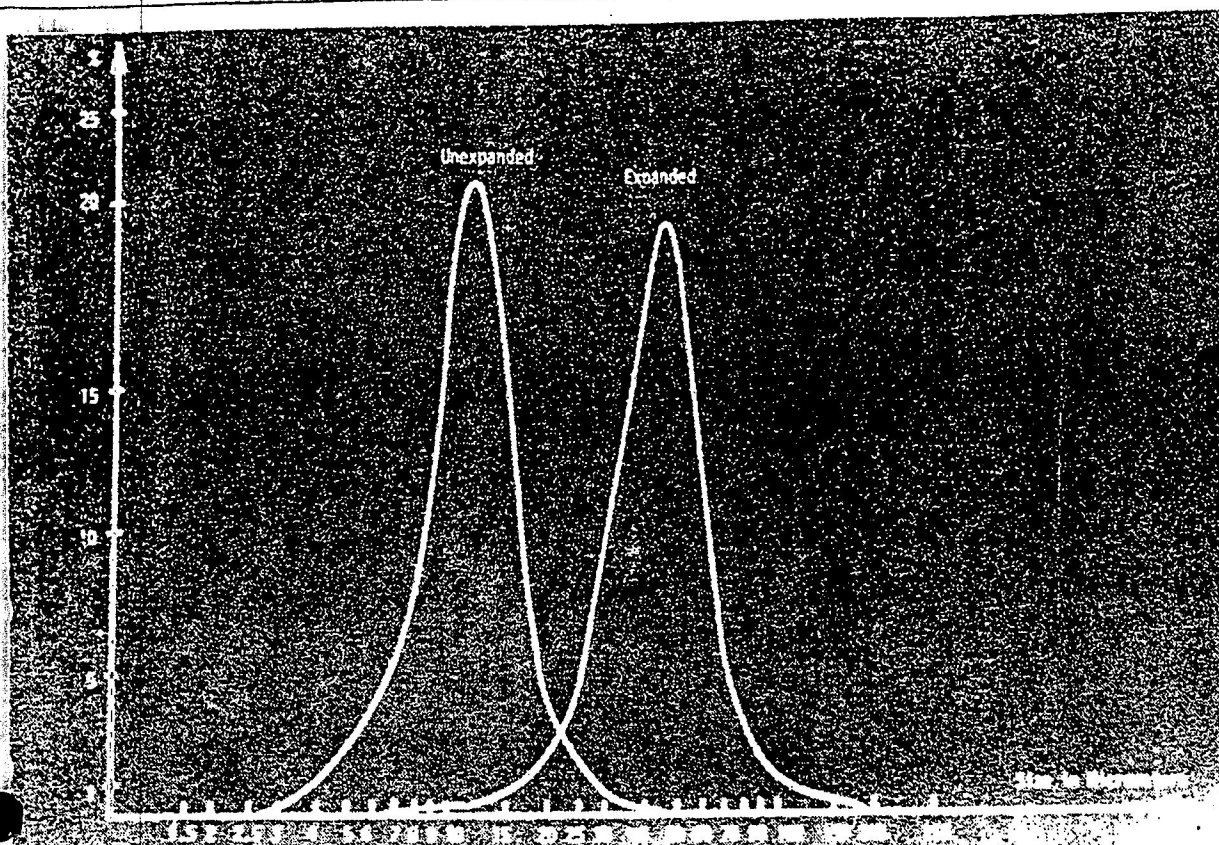


Fig. 3 Average particle size based on volume average of both unexpanded and expanded microspheres.

Fig. 4 Bulk density of EXPANCEL under load and unloaded. (Under load means present in resin.)

Heat Resistance

Also, the heat resistance between the late and early expanding microspheres shows a clear difference, which Fig. 2 shows at prolonged heating times. The different thermo-mechanical behavior of different EXPANCEL grades makes it possible to choose an optimal microsphere quality for each process and application.

Density

EXPANCEL microspheres have an initial average diameter of 10 to 17 microns (based on volume average) and reach an average diameter of 40 to 60 microns when expanded (Fig. 3). It has also been possible to both reduce and increase the size of the unexpanded microspheres by about 3 microns for special purposes.

Unexpanded microspheres have a true density of 1250-1300 g/m^3 . Fully expanded, the true density of microspheres has dropped to a level below 20 kg/m^3 , which means that their volume has grown more than 50 times.

Elasticity

The shell of expanded microspheres is only 0.1 μm and soft, which, together with the fact that they contain compressible gas, gives them high elasticity. At pressures where microspheres do not burst to a great extent, they may be compressed to a bulk density of more than 4 times the recaptured density of unloaded microspheres (Fig. 4). In resinous materials EXPANCEL works as a shock absorber, thus improving the impact resistance of the final product.

Chemical and Solvent Resistance

In many industrial applications of EXPANCEL the chemical and solvent resistance of the spheres are important aspects. With the exception of sodium hydroxide, that causes a discoloring of microspheres at high pH-levels, the chemical resistance of microspheres is good towards the commonly used chemicals such as sodium chloride, sulfuric acid and hydrochloric acid. However, some solvents have a considerable effect on microspheres, which the following results of laboratory tests made on dry expanded EXPANCEL at 20°C

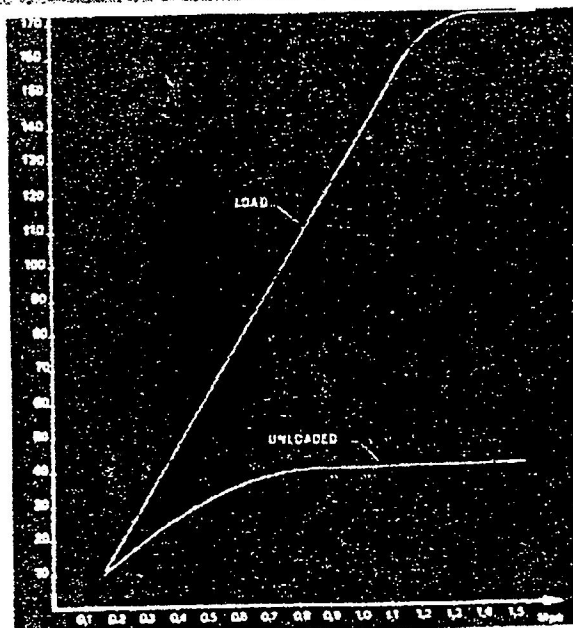


Table 1
Solvent resistance of EXPANCEL 551 DE

Methanol	X	Toluene	XX
Ethanol	XXX	Xylene	XX
Isopropanol	XX	Styrene	X
Butanol	XXX	Cyclohexane	XX
Ethylene glycol	XXX	Ethylacetate	X
Perchloroethylene	XXX	MEK	X
n-hexane	XXX	Acetone	X
Benzene	XXX	DOP	XXX

Key to table:

XXX hardly any effect

XX some effect

X considerable effect

EXPANCEL 461, the newest microsphere quality, was developed specifically in consideration of good solvent resistance. As shown in Fig. 5 EXPANCEL 461 possesses a superior resistance to styrene when compared to the other microsphere grades.

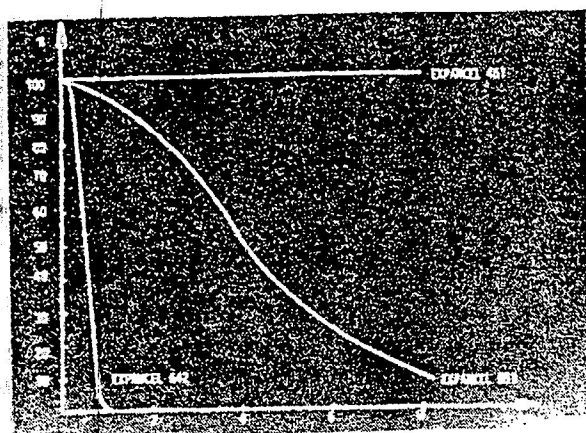


Fig. 5 Residual volume of different EXPANCEL grades in styrene at 20°C in a long-duration test.

3. THE EXPANCEL PRODUCT PROGRAM

The following table shows the delivery forms and the available EXPANCEL grades:

Table 2. The EXPANCEL product program

EXPANCEL	820	642	551	461
WU	X	X	X	X
DU	—	O	X	O
WE	—	X	O	O
DE	—	O	X	O

X = Standard quality
 WU = Wet unexpanded
 DU = Dry unexpanded
 O = Quality available upon request
 WE = Wet expanded
 DE = Dry expanded

EXPANCEL 820 is the paper quality with a very early expansion point and is delivered only as a slurry. EXPANCEL WU has a solid content of about 65 per cent, whereas the solid content of EXPANCEL DU and DE is above 99 per cent. EXPANCEL WE has a solid content of only 15 per cent; water surrounds the spheres as a thin film, which facilitates its being mixed into waterbased materials. The following text refers to the codes of table 2.

4. APPLICATIONS

When choosing a suitable EXPANCEL quality for an application the following points must be taken into account:

- process temperature and time
- solvent applied in the process (water/organic)
- mechanical stress in the process
- raw material, transportation and processing costs.

The product program of EXPANCEL provides the following alternatives to the points listed above:

- good heat resistance of EXPANCEL 551 and 461 versus early expansion of EXPANCEL 642
- good solvent resistance of EXPANCEL 461
- pre-expanded microspheres versus unexpanded
- EXPANCEL containing water (WU and WE) versus dry EXPANCEL (DU and DE).

When describing the different applications of EXPANCEL it is convenient to describe the use of unexpanded and expanded microspheres separately.

4.1 Unexpanded EXPANCEL Microspheres

Unexpanded microspheres are used in processes where it is either possible to utilise the whole expansion capacity of microspheres or where it is necessary to expand the microspheres in the basic material.

Printing Ink

Printing inks, formulated to produce three-dimensional patterns on paper and textiles, e.g. on wallpaper, business cards, T-shirts and curtains, belong to one of the first major fields of application of EXPANCEL.

The three-dimensional effect is obtained by heating the ink that contains microspheres to a temperature high enough to expand the microspheres. A basic formulation of the ink may

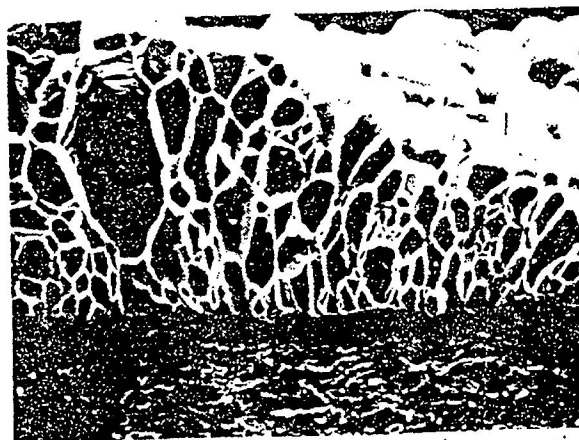


Fig. 6 SEM-photo of a foamed printing ink cross section (160 x).

EXPANCEL (dry weight) 160 g/kg
 Binder 500 g/kg
 Auxiliary chemicals 340 g/kg
 — Thickener
 — Plasticizer
 — Catalyst

With a printing ink containing between 13 to 17 per cent EXPANCEL the rise of the pattern may be more than 10 times the original thickness (Fig. 6). A dead white printing is obtained by adding up to 10 per cent per weight powdered titanium white to the ink. Correspondingly, for a colored printing a micro-pigment slurry of non-ionic colors may be used.

Depending on the conditions of the intended application either one of the grades EXPANCEL 642, 551 or 461 can be used (Fig. 7). Where high temperature and solvent resistance is required EXPANCEL 461 is the most suitable quality. In other applications EXPANCEL 642 and 551 are commonly used.

Screen printing, as well as flexographic and gravure printing, are suitable techniques when applying expandable printing inks. In general, existing printing and drying equipment may be used without any change.

Additional Applications with Unexpanded Microspheres

Even in the development stage of microspheres the applications in fibre mats such as paper, board and non-woven were focused upon. In paper and board microspheres are used to increase bulk, which in turn has a positive influence on paper and board properties such as stiffness, runnability and printability and also enables considerable savings of costly chemical fibres. Non-woven mats containing EXPANCEL offer an extremely light construction material that has a high inertia factor and thus good stiffness because of the increase in thickness.

EXPANCEL DU can be used in certain resinous materials such as polyurethane, when only careful considerations of the heating conditions are taken. Such an application already being utilised commercially is soles of polyurethane, used for jogging and leisure shoes, where low weight and elasticity are desirable properties. Also PVC-plastisols foamed with EXPANCEL DU create a lot of interest in applications where the use of chemical foaming would be inappropriate. The advantages of EXPANCEL in such materials are small-sized voids and controlled void structure.

4.2 Pre-expanded EXPANCEL Microspheres

Pre-expanded microspheres are used in processes where it is impossible to utilise the whole expansion capacity of EXPANCEL and where the low density and the high elasticity of the microspheres are desired.

Paint

Lightweight paints containing EXPANCEL have been available and highly accepted in the Scandinavian countries, all since 1981. The first paints were water-based, dull or

82
76