



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 892**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 33/24 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02718174 .2**
96 Fecha de presentación : **05.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1377630**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

54

Título: **Fases siruposas PMI y su uso para estabilización de aditivos insolubles.**

30

Prioridad: **21.03.2001 DE 101 13 899**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2011

73

Titular/es: **EVONIK RÖHM GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72

Inventor/es: **Stein, Peter;**
Geyer, Werner;
Barthel, Thomas y
Breitwieser, Franz, Karlheinz

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 355 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fases siruposas pmi y su uso para estabilización de aditivos insolubles

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La invención concierne a:

- 5 1º fases siruposas de PMI por adición de polímeros
 2º utilización de las fases arriba mencionadas para la estabilización de aditivos insolubles

Las fases siruposas PMI se polimerizan en un primer paso y se transforman en espuma en un segundo paso. El producto de espuma puede obtenerse bajo la marca Rohacell® de Röhm GmbH. Rohacell® es una espuma de poros cerrados, que se utiliza por ejemplo en la construcción de automóviles y aviones.

10 Técnica anterior

La presente invención se refiere al campo de los bloques de polímeros producidos según el proceso de colada. En este contexto se rellenan los monómeros entre dos planchas de caras paralelas. Por regla general no es posible una adición de aditivos insolubles, dado que por sedimentación la distribución de los aditivos en el polímero se vuelve heterogénea. Una solución de este problema es la utilización de fases de polimerización de alta viscosidad, que se designan en lo sucesivo como fases siruposas.

Una fase siruposa se caracteriza porque la solución empleada antes de la polimerización aumenta claramente de viscosidad por un proceso determinado. En este sentido se conoce la aplicación de una fase siruposa en PMMA (polimetacrilato de metilo), donde se efectúa una prepolimerización y se añade continuamente monómero. Una fase de este tipo está constituida por tanto por una proporción de monómero y una proporción de polímero y se designará en lo sucesivo como PMMA-fase siruposa. La polimerización final se realiza también en este caso entre dos planchas de caras paralelas. Por el aumento de viscosidad es posible por ejemplo incorporar en la mezcla de reacción colorantes insolubles, pero también otros aditivos insolubles, de tal manera que su distribución es homogénea y no se produce sedimentación alguna durante la polimerización realizada en el proceso de colada.

La polimerización y la transformación en espuma representan dos pasos de proceso separados. WO 90/2621 describe una espuma de ácido (met)acrílico y (met)acrilonitrilo, donde la acrilamida empleada como comonómero impide que se formen prematuramente precipitados durante la polimerización. La espuma formada es muy uniforme, y el producto no exhibe en absoluto tensiones internas.

DE 197 17 483 describe un proceso para la producción de espumas de polimetacrilimida, que se mezclan con 1-5% en peso, referido a la mezcla de monómeros, de MgO. Se obtienen espumas con propiedades termomecánicas claramente mejoradas.

DE 196 07 530 describe la adición de un ignifugante por medio de espumas de polimetacrilimida. Bajo Aerosil se entienden dióxidos de silicio altamente dispersos.

Aunque en la bibliografía se encuentra ya una descripción suficiente de tales fases siruposas de PMMA, no se mencionan fases siruposas de PMI (polimetacrilimida). El concepto de la fase siruposa de PMI debe considerarse ampliado en lo que sigue en el sentido de que describe soluciones de uno o más polímeros cualesquiera en los monómeros necesarios para la producción de PMI.

La síntesis de polimetacrilimidias no sustituidas se realiza generalmente por copolimerización de metacrilonitrilo y ácido metacrílico. El prepolímero obtenido como compuesto intermedio, no ciclado o imidado, es insoluble en sus monómeros. Con ello se evita la producción de una fase siruposa del modo arriba descrito, es decir por polimerización inicial.

40 Hasta ahora, la incorporación de constituyentes insolubles en el ROHACELL producido según el proceso de colada es sólo posible condicionalmente. En cualquier caso, es necesario un espesamiento de la mezcla de reacción, a fin de impedir una sedimentación de los constituyentes insolubles durante la polimerización. Esto se conseguía en el pasado por cuatro posibilidades diferentes:

- 45 1º por adición de Aerosil (Aerosil 200, de Degussa Hüls). Aerosil conduce a una suspensión tixotrópica. Bajo Aerosil se entienden dióxidos de silicio altamente dispersos.
 2º por adición de negro de carbono (KB 600 de AKZO Nobel). KB 600 conduce a una suspensión tixotrópica.

Ninguno de los métodos utilizados conduce a una supresión suficiente de la sedimentación y no encontraron por tanto atención alguna en las investigaciones subsiguientes.

50 Si se procede según los métodos 1 y 2, la incorporación de constituyentes insolubles conduce a problemas debido a la tixotropía de la suspensión. Por utilización de un Ultraturax es posible de hecho cierta mezcladura, pero las técnicas de

agitación que, como el Ultraturrax, producen altos campos de cizallamiento e introducen de este modo una energía importante en la suspensión de reacción, hacen prohibitiva la incorporación de iniciadores y materias en suspensión, que no deben calentarse o triturarse. Entre ellos se cuentan, además de los iniciadores ya mencionados, por ejemplo microbolas huecas o incluso líquidos o sólidos microencapsulados.

5 **Finalidad**

A fin de hacer atractivo ROHACELL para nuevos campos de aplicación, es necesario modificar sus propiedades eléctricas, magnéticas, o incluso sus propiedades de combustión. Esto puede conseguirse en muchos casos con ayuda de aditivos inorgánicos u otros aditivos insolubles. Por tanto, es necesario desarrollar un método que permita polimerizar los aditivos insolubles distribuidos homogéneamente en el ROHACELL producido según el proceso de colada.

10 La distribución homogénea de los aditivos inorgánicos y los otros aditivos insolubles consigue que las propiedades mecánicas del cuerpo, producido con la fase siruposa correspondiente a la invención, no se deterioren y las propiedades aportadas por los aditivos inorgánicos y otros aditivos insolubles, resulten eficaces. Por esta razón debe desarrollarse una fase siruposa de PMI.

Solución

15 Es posible la consecución de la finalidad arriba descrita por disolución de un polímero en los monómeros necesarios para la producción de PMI. De acuerdo con la invención, se cuentan entre éstos PMMA y/o PMMI (poli-N-metilmecacrilimida), que se caracterizan particularmente en la serie de los polímeros solubles por una susceptibilidad de incorporación satisfactoria.

20 La fase siruposa por adición de poli(metacrilato de metilo) puede realizarse particularmente mediante poli(metacrilato de metilo) de alta molecularidad, producido éste último particularmente por polimerización en emulsión. A este respecto sirve por ejemplo el producto Degalan BT110, fabricado por Röhm. La proporción de PMMA disuelto está comprendida habitualmente entre 0,005 y 0,40 gramos de PMMA por gramo de mezcla de monómeros, que actúa como disolvente.

25 La fase siruposa por adición de poli-N-metil-metacrilimida puede realizarse con ayuda de un material polimerizado por extrusión. A este respecto sirve por ejemplo el producto Pleximid 8817 fabricado por Röhm. Sorprendentemente, la PMMI - generalmente resistente a los disolventes - es soluble en una mezcla de metacrilonitrilo y ácido metacrílico. La proporción de PMMI disuelta está comprendida habitualmente entre 0,005 y 0,60 gramos de PMMI por gramo de mezcla de monómeros.

La polimerización no se ve influida por los polímeros incorporados de acuerdo con la invención. Tampoco se alteran las propiedades mecánicas por la incorporación de los aditivos.

30 **Ejemplos**

Ejemplo 1:

35 1,0 kg de poli(metacrilato de metilo) (peso molecular medio numérico: 4×10^6 g/mol) se disolvieron en una mezcla de 3,1 kg de metacrilonitrilo y 6,9 kg de ácido metacrílico. La solución inicial así producida tenía por tanto una concentración de polímero de 0,1 gramos de polímero por gramo de disolvente. La solución inicial se diluyó adicionalmente a otras concentraciones con la misma mezcla de disolventes. La viscosidad de las soluciones se determinó a 23°C según DIN 53019 o ISO 3219 dependiendo de las intensidades de cizallamiento. Los resultados de esta medida se representan en la Figura 1. Las concentraciones c preparadas eran:

$$c = 0,100 \frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}} \quad (\text{triángulos blancos que apuntan hacia arriba en la Tabla 1});$$

$$0,089 \frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}} \quad (\text{cuadrados blancos en la Tabla 1}); 0,078 \frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}} \quad (\text{círculos blancos en la Tabla 1});$$

45 en la Tabla 1); 0,068 $\frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}}$ (rombos blancos en la Tabla 1); 0,058 $\frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}}$ (triángulos blancos que apuntan hacia abajo en la Tabla 1);

50 0,048 $\frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}}$ (triángulos blancos que apuntan hacia arriba en la Tabla 1); 0,048 $\frac{\text{g polímero}}{\text{g disolvente}}$ (triángulos blancos que apuntan hacia abajo en la Tabla 1);

grises que apuntan hacia arriba en la Tabla 1); $0,038 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (cuadrados grises en la

5 Tabla 1); $0,028 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (círculos grises en la Tabla 1); $0,019 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (rombos grises

en la Tabla 1); $0,009 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (triángulos grises que apuntan hacia abajo en la Tabla 1)

10 *Ejemplo 2:*

15 5,0 kg de poli-N-metil-metacrilimida (caudal volumétrico en fusión según DIN 1133: $1 \text{ cm}^3/\text{min}$) se disolvieron en una mezcla de 4,38 kg de metacrilonitrilo y 5,62 g de ácido metacrílico. La solución inicial así producida tenía por tanto una concentración de polímero de 0,1 gramos de polímero por gramo de disolvente. La solución inicial se diluyó adicionalmente a otras concentraciones con la misma mezcla de disolventes. La viscosidad de las soluciones se determinó a 23°C según DIN 53019 o ISO 3219 dependiendo de las intensidades de cizallamiento. Los resultados de esta medida se representan en la Tabla 2. Las concentraciones c preparadas eran:

20 $c = 0,50 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (triángulos blancos que apuntan hacia arriba en la Tabla 2);

25 $0,43 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (cuadrados blancos en la Tabla 2); $0,36 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (círculos blancos en

la Tabla 2); $0,30 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (rombos blancos en la Tabla 2); $0,25 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (triángu-

30 los blancos que apuntan hacia abajo en la Tabla 2); $0,20 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (triángulos grises que

apuntan hacia arriba en la Tabla 2); $0,15 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (cuadrados grises en la Tabla 2);

35 $0,11 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (círculos grises en la Tabla 2); $0,07 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (rombos grises en la Tabla

2); $0,03 \frac{g_{\text{polimero}}}{g_{\text{disolvente}}}$ (triángulos grises que apuntan hacia abajo en la Tabla 2)

40 *Ejemplo 3:*

A una mezcla de 5620 g de ácido metacrílico, 4380 g de metacrilonitrilo y 20 g de metacrilato de alilo se añadieron como propelente 295 g de isopropanol y 126 g de formamida. Se añadieron adicionalmente a la mezcla 4 g de perbenzoato de terc-butilo, 3 g de per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, 10 g de perbenzoato de terc-butilo, 10,3 g de perneodecanoato de cumilo y 15 g de agentede desmoldeo (p.ej. PAT 1037; fabricante: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG). Para aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción se disolvieron en la mezcla 6000 g de poli-N-metil-metacrilimida (caudal volumétrico en fusión según DIN 1133: $1 \text{ cm}^3/\text{min}$).

45 Esta mezcla se polimerizó durante 43 h a 40°C y a continuación 50 h a 50°C en una cámara formada por dos planchas de vidrio de dimensiones $50 * 50 \text{ cm}$ y una empaquetadura en los bordes de 2,2 cm de espesor. A continuación se sometió el material polimerizado para la polimerización final durante 17,25 h a un programa de atemperación que alcanzaba desde 40°C a 115°C . Se efectuó una transformación subsiguiente en espuma, no necesariamente realizable, durante 2 h a 210 y 220°C .

El material de espuma así producido tenía una densidad aparente de 65 o 50 kg/m^3 .

Ejemplo 4:

5 A una mezcla de 5620 g de ácido metacrílico y 4380 g de metacrilonitrilo se añadieron como propelente 295 g de isopropanol y 126 g de formamida. Se añadieron adicionalmente a la mezcla 4 g de perbenzoato de terc-butilo, 4 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo, 10 g de perbenzoato de terc-butilo, 10 g de perneodecanoato de cumilo y 15 g de agente de desmoldeo (p.ej. PAT 1037; fabricante: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG).

Para aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción se disolvieron en la mezcla 4000 g de poli-N-metilmetacrilimida (caudal volumétrico en fusión según DIN 1133: 1 cm³/min). Como componente insoluble se añadieron 1000 g del producto Melapur 200 de la firma DSM. Melapur es poli(fosfato de melamina).

10 Esta mezcla se polimerizó durante 92 h a 40°C en una cámara formada por dos planchas de vidrio de dimensiones 50 * 50 cm y una empaquetadura en los bordes de 2,2 cm de espesor. A continuación se sometió el material polimerizado para la polimerización final durante 17,25 h a un programa de atemperación que alcanzaba desde 40°C a 115°C. Se efectuó una transformación subsiguiente en espuma, no necesariamente realizable, durante 2 h a 200; 210; 225 y 230°C.

15 El material de espuma así producido tenía una densidad aparente de 106; 79; 60 ó 54 kg/m³. Ninguno de los materiales de espuma así producidos presentaba sedimentación alguna de los constituyentes insolubles.

Ejemplo 5:

20 A una mezcla de 5000 g de ácido metacrílico, 5000 g de metacrilonitrilo y 17 g de metacrilato de alilo se añadieron como propelente 290 g de isopropanol y 290 g de formamida. Adicionalmente, se añadieron a la mezcla 4 g de perbenzoato de terc-butilo, 3,6 g de per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, 10 g de perbenzoato de terc-butilo, 10,3 g de perneodecanoato de cumilo y 16 g de agente de desmoldeo (p.ej. PAT 1037; fabricante: : E. und P. Würtz GmbH & Co. KG).

Para aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción se disolvieron en la mezcla 350 g de poli(metacrilato de metilo) (peso molecular medio numérico: 4 x 10⁶ g/mol).

25 La mezcla se polimerizó durante 40,5 h a 40°C en una cámara formada por dos planchas de vidrio de dimensiones 50 * 50 cm y una empaquetadura en los bordes de 2,2 cm de espesor. A continuación, se sometió el material polimerizado a la polimerización final durante 17,25 h a un programa de atemperación que alcanzaba desde 40°C a 115°C. Se efectuó una transformación subsiguiente en espuma, no necesariamente realizable, a 200; 220 y 230°C.

El material de espuma así producido tenía una densidad aparente de 99; 52 ó 42 kg/m³.

Ejemplo 6:

30 A una mezcla de 5620 g de ácido metacrílico, 4380 g de metacrilonitrilo y 17 g de metacrilato de alilo se añadieron como propelente 290 g de isopropanol y 290 g de formamida. Se añadieron adicionalmente a la mezcla 4 g de perbenzoato de terc-butilo, 3,6 g de per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, 10 g de perbenzoato de terc-butilo, 10,3 g de perneodecanoato de cumilo y 16 g de agente de desmoldeo (v.g. PAT 1037; fabricante: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG). Para aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción se disolvieron en la mezcla 350 g de poli(metacrilato de metilo) (peso molecular medio numérico: 4 x 10⁶ g/mol).

Esta mezcla se polimerizó durante 40,5 h a 40°C en una cámara formada por dos planchas de vidrio de dimensiones 50 * 50 cm y una empaquetadura en los bordes de 2,2 cm de espesor. A continuación se sometió el material polimerizado para la polimerización final durante 17,25 h a un programa de atemperación que alcanzaba desde 40°C a 115°C. Se efectuó una transformación subsiguiente en espuma, no necesariamente realizable, durante 2 h a 200; 220 y 230°C.

40 El material de espuma así producido tenía una densidad aparente de 94; 51 ó 40 kg/m³.

Ejemplo 7:

45 A una mezcla de 3132 g de ácido metacrílico y 2004 g de metacrilonitrilo se añadieron como propelente 216 g de agua y 242 g de formamida. Adicionalmente se añadieron a la mezcla 2,06 g de perbenzoato de terc-butilo, 2,06 g de per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, 3,82 g de perbenzoato de terc-butilo, 5,12 g de perneodecanoato de cumilo, 36 g de óxido de cinc y 7,68 g de agente de desmoldeo (p.ej. PAT 1037; fabricante: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG). Para aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción se disolvieron en la mezcla 256,5 g de poli(metacrilato de metilo) (peso molecular medio numérico: 4 x 10⁶ g/mol).

50 Esta mezcla se polimerizó durante 92 h a 42°C en una cámara formada por dos planchas de vidrio de dimensiones 50 * 50 cm y una empaquetadura en los bordes de 2,2 cm de espesor. A continuación se sometió el material polimerizado para la polimerización final durante 17,25 h a un programa de atemperación que alcanzaba desde 40°C a 115°C. Se efectuó a continuación una transformación subsiguiente en espuma, no necesariamente realizable, durante 2 h a 180°C.

El material de espuma así producido tenía una densidad aparente de 60 kg/m³.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un copolímero de ácido metacrílico y metacrilonitrilo en el proceso de colada en presencia de una fase siruposa caracterizado porque como fase siruposa se utiliza un poli(metacrilato de metilo) de alta molecularidad o PMMI.
- 5 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso entre ácido metacrílico y metacrilonitrilo está comprendida entre 80:20 y 40:60.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de fase siruposa está comprendida entre 0,005 y 0,6 gramos de polímero por gramo de mezcla de monómeros, donde la mezcla de monómeros constituye la suma de las masas de los monómeros vinílicamente insaturados.
- 10 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso molecular medio numérico del PMMA empleado está comprendido entre 1.000.000 g/mol y 12.000.000 g/mol.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el peso molecular medio numérico de la PMMI empleada está comprendido entre 50.000 g/mol y 500.000 g/mol.

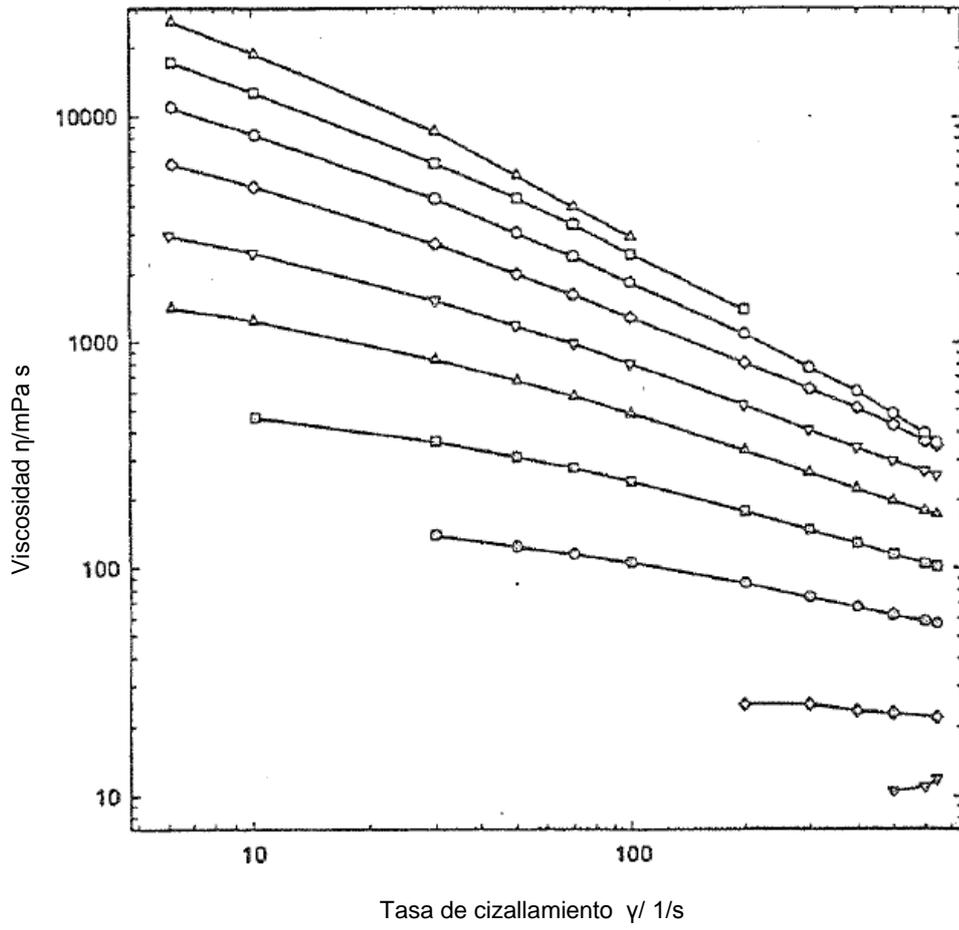


Tabla 1

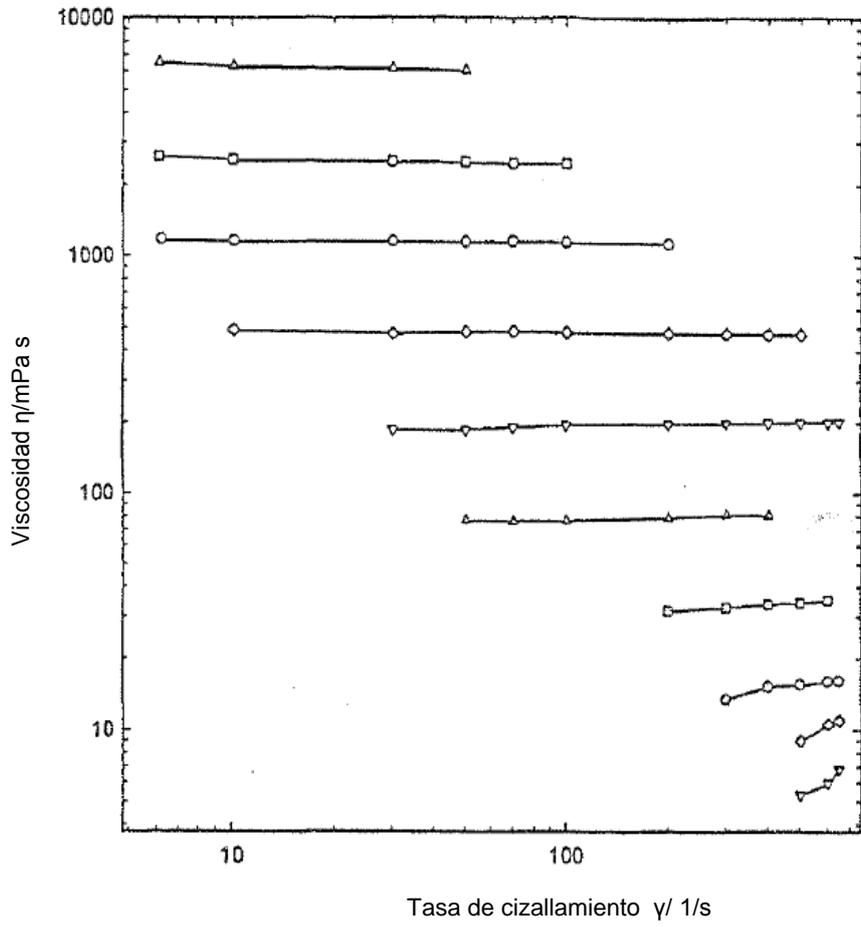


Tabla 2