

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 488**

51 Int. Cl.:

C08J 9/04 (2006.01)

B29C 35/04 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2002 E 02754966 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1444293**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales espumados de poli(metacrilimida)**

30 Prioridad:

29.08.2001 DE 10141757

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.04.2014

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**STEIN, PETER;
SEIBERT, HERMANN;
MAIER, LEONARD;
ZIMMERMANN, RAINER;
HEBERER, WILFRIED y
GEYER, WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 453 488 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

Procedimiento para la producción de materiales espumados de poli(metacrilimida)

5 **SECTOR DEL INVENTO**

El invento se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de materiales espumados de poli(metacrilimida), que son espumados a partir de unas planchas de polímeros producidas según el procedimiento de moldeo por colada. El procedimiento de dos etapas se compone de una etapa de calentamiento previo y de una o
10 varias etapas de espumación.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales espumados de poli(metacrilimida) son conocidos desde hace mucho tiempo y, debido a sus
15 excelentes propiedades mecánicas y a su pequeño peso, encuentran un amplio uso, en particular en el caso de la producción de materiales estratificados, cuerpos estratificados, materiales compuestos o cuerpos compuestos de materiales espumados. En este caso, con frecuencia unos materiales preimpregnados son unidos con unos materiales de núcleo constituidos a base de una poli(metacrilimida).

Por ejemplo, ellos son empleados en la aeronáutica, en la náutica pero también en la construcción de automóviles. Para muchos de estos numerosos usos, ellos tienen que cumplir unos requisitos técnicos, que se han expresado en unas prescripciones legales y en una serie de otras recopilaciones de reglamentos.

El presente invento se extiende al sector de los bloques de polímeros producidos según el procedimiento de moldeo por colada y a unos materiales espumados de poli(metacrilimida) producidos a partir de éstos. En este caso, los monómeros ácido metacrílico y metacrilonitrilo se rellenan entre dos planchas paralelas planas - en la mayoría de los casos unas planchas de vidrio -. Después de la polimerización, las planchas de polímeros obtenidas se espuman en otra etapa de procedimiento realizada por separado.

El procedimiento relevante en la técnica de producción se basa en la espumación en un horno de aire caliente, lo que en lo sucesivo se debe de designar como procedimiento de aire caliente. Las planchas de polímeros son introducidas en estado colgante en un horno de aire circulante, son transportadas a través de éste con un sistema de tracción que funciona automáticamente y son sacadas por el extremo final en forma de planchas espumadas. El tramo, que recorren las planchas en el horno, se designa en lo sucesivo como **L**. El período de tiempo de espumación es definido, por lo tanto, por la longitud **L** del horno y por la velocidad de movimiento **V** del sistema de transporte, que es constante en todo el horno. El caudal de paso del horno depende, aparte de su longitud **L** y de la velocidad de movimiento **V** del sistema de transporte, además todavía de la distancia cronológica **t**, y por consiguiente también de la distancia geométrica **a** de las planchas, con la que éstas son introducidas en el horno. Puesto que las planchas se deforman fuertemente durante el proceso de espumación, la distancia **a** tiene que ser más grande que b/π , para que las planchas no se toquen durante la espumación y no puedan ser dañadas de esta manera. Por **b** se designa la longitud del lado, por el que se cuelga la plancha, y que tiene la plancha cuando ha sido espumada. El contenido de esta publicación está restringido a la etapa de procedimiento de la espumación.

El documento de patente alemana DE 3 630 930 describe otro procedimiento para la espumación de las planchas de copolímeros antes mencionadas, constituidas a base de ácido metacrílico y metacrilonitrilo. En este caso las planchas son llevadas a la espumación con ayuda de un campo de microondas, por lo que este procedimiento se designa en lo sucesivo como procedimiento de microondas. En este caso, se debe de prestar atención a que la plancha que ha de ser espumada, o por lo menos su superficie tiene que haber sido calentada previamente hasta, o por encima de, el punto de reblandecimiento del material. Puesto que en estas condiciones comienza naturalmente también la espumación del material que se ha reblandecido por el calentamiento externo, el proceso de espumación a solas no es regulable por la influencia de un campo de microondas, sino que tiene que ser regulado conjuntamente desde el exterior por un calentamiento acompañante. Por lo tanto, al procedimiento de aire caliente normal de una sola etapa se le conecta un campo de microondas con el fin de acelerar la espumación. No obstante, el procedimiento de microondas se ha manifestado como demasiado complicado y por lo tanto no relevante para la práctica y hasta hoy en día no ha encontrado ningún uso.

El documento de solicitud de patente internacional WO90/2621 describe una espuma constituida a base de ácido metacrílico y metacrilonitrilo, impidiendo la acrilamida, como un comonómero, que en el caso de la polimerización resulten prematuramente unos precipitados. La espuma formada es muy uniforme y el producto no presenta tensiones internas de ningún tipo.

El documento DE 197 17 483 describe un procedimiento para la producción de unos materiales espumados de poli(metacrilimida), que están mezclados con 1-5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros, de MgO. Se obtienen unas espumas con unas propiedades termomecánicas manifiestamente mejoradas.

65

El documento DE 196 06 530 describe la adición de una ignifugación por medio de unos materiales espumados de poli(metacrilimida).

MISIÓN

5 Con el fin de hacer al ROHACELL más atractivo para los sectores de uso existentes, es necesario optimizar sus propiedades materiales. El calor de reacción que se libera durante la espumación conduce a un gradiente de temperaturas en la plancha que se está espumando y por lo tanto también a una densidad de la plancha que depende del lugar. Esto tiene como consecuencia que los datos característicos mecánicos de una plancha
 10 espumada dependen asimismo del lugar de la toma de muestras, puesto que la densidad tiene, como es sabido, una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas, tales como por ejemplo la resistencia a la compresión o también el comportamiento de viscodeformación. El calor de reacción que se libera puede conducir, en el caso de la producción de unas bajas densidades, a la formación de fisuras y por consiguiente a la destrucción del material. Por fin, se encontró que las desventajas arriba mencionadas se pueden evitar mediante el procedimiento descubierto.
 15 Para esto, mediante un aumento del caudal de paso que está vinculado con ello se puede garantizar una producción más eficaz.

SOLUCIÓN

20 Sorprendentemente, la solución del problema planteado por la misión arriba descrita es posible mediante una división del procedimiento de aire caliente en dos procesos de aire caliente separados. En lugar de dos procesos de aire caliente se pueden combinar también tres o más procesos. En el primer proceso de aire caliente, la plancha que debe de ser espumada se calienta previamente en un horno de aire caliente hasta por debajo de la temperatura de espumación propiamente dicha del material. La regresión lineal del aumento de la temperatura en función del tiempo
 25 proporciona una velocidad media lineal de calentamiento de 0,001 - 10 K/min, de manera preferida de 0,01 - 5 K/min y de manera especialmente preferida de 0,1 - 1 K/min.

La regresión lineal del aumento de la temperatura se designa también como rampa de temperaturas. La plancha caliente es introducida desde el horno de calentamiento previo en el horno de aire caliente para la espumación propiamente dicho. El horno de aire caliente para la espumación se puede componer también de una segunda parte de horno del horno de calentamiento previo. El perfil de temperaturas, que experimenta la plancha en el caso de la espumación, se ha reproducido en la Figura 1 mediante la línea de color gris. La alta viscosidad en la región más
 30 baja de temperaturas del calentamiento previo fuerza en este caso el establecimiento de una solución sobresaturada del gas de expansión en el polímero. El perturbador calor de reacción que se libera normalmente durante la espumación, se distribuye de manera uniforme en la plancha de polímero al realizar el calentamiento previo. Tan sólo al calentar el material a la temperatura de espumación se inicia una separación de fases de la matriz del polímero y del agente de expansión y esto conduce a la expansión de la plancha de polímero.

El calentamiento previo se puede efectuar en este caso en forma de una rampa de temperaturas o de una temperatura constante de calentamiento previo. La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo para el caso de una temperatura constante de calentamiento previo, la diferencia del procedimiento actual (la línea de color negro, procedimiento de aire caliente de una sola etapa) con respecto del nuevo procedimiento (la línea de color gris, procedimiento de aire caliente de dos etapas).

45 Ventajas del procedimiento conforme al invento:
 En los casos de determinadas formulaciones, las espumas de PMI (acrónimo de poli(metacrilimida)), tienen un deficiente comportamiento de viscodeformación, cuando ellas son espumadas en un procedimiento de una sola etapa. Esto hace posible solamente de una manera condicionada realizar una elaboración de tales espumas como un material de núcleo. Con ayuda del procedimiento de aire caliente de dos etapas se puede reducir el
 50 aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTMD621) hasta llegar a 1/10.

Además, en el caso de determinadas formulaciones, en el caso del uso del procedimiento de aire caliente en una sola etapa para la producción de unas bajas densidades, puede aparecer una formación de fisuras en los bloques de espuma, lo que conduce a unos productos de desperdicio. Por el concepto de "productos de desperdicio" se han de
 55 entender en este contexto unos bloques de espuma, que, como consecuencia de una espumación imperfecta, tienen fisuras y por lo tanto ya no se pueden aprovechar para ciertos usos. No deben de aparecer fisuras. Así, p.ej. el concepto de "un 40 % de desperdicios" quiere decir que de 100 bloques de espuma producidos, 40 tienen que ser seleccionados, separados y evacuados a vertederos, debido a una espumación imperfecta y/o una formación de fisuras. Con ayuda del procedimiento de aire caliente de dos etapas los productos de desperdicio se pueden reducir en más de la mitad.

Puesto que mediante un calentamiento previo conectado delante se puede reducir el período de tiempo de espumación propiamente dicho, la velocidad de movimiento **V** del sistema de transporte en el horno se puede aumentar en el caso de un procedimiento de aire caliente de dos etapas, lo que tiene una repercusión acrecentadora sobre el caudal de paso. La Figura 1 ilustra a modo de ejemplo este acortamiento del período de tiempo de
 65 espumación mediante el calentamiento previo de los polímeros, sin restringir este efecto a los parámetros allí

representados: el período de tiempo de espumación es acortado en este ejemplo a 2/3 del período de tiempo original de espumación.

Si la plancha de polímero, calentada previamente de una manera uniforme, se calienta ulteriormente hasta la temperatura de espumación, entonces no se provocará ningún gradiente de temperaturas en la plancha debido a una reacción exotérmica por cuanto que también el gradiente de temperaturas será más pequeño por causa del salto de temperaturas hasta la temperatura de espumación propiamente dicha. Cuanto más grande sea este salto de temperaturas, que experimenta la plancha de polímero con la entrada en el proceso de espumación, tanto mayor será el gradiente de temperaturas provocado de esta manera, que se genera en la plancha.

Es evidente que, en primer lugar, debido a la dilatación térmica y, en segundo lugar, debido al comienzo de la espumación retrasado cronológicamente, dependiendo del lugar, que ha sido provocado por el gradiente de temperaturas, se presentan unas diferencias de tensiones y unas diferencias de presiones del agente de expansión en el material. En el ejemplo representado en la Figura 1, el salto de temperaturas, que experimenta la plancha de polímero con la entrada en el proceso de espumación, para el caso del procedimiento de aire caliente en una sola etapa, es de 175 K (la línea de color negro), y para el caso del segundo procedimiento de aire caliente de dos etapas es solamente de 40 K (la línea de color gris).

Mediante una adecuada rampa de temperatura se puede evitar también totalmente un salto de temperaturas. Este hecho tiene a fin de cuentas una consecuencia manifiesta sobre la homogeneidad de la plancha de polímero: la deformación de las planchas, descrita al principio, puede ser reprimida, de tal manera que ya no se tiene que cumplir la condición $a > b/\pi$. Esto acorta el período de tiempo de cadencia t introducido al principio y, por consiguiente, mediante el aumento del caudal de paso, junto a la aumentada creación de valor, con la misma construcción del horno, esto tiene también una utilidad ecológica.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

A una mezcla de 5.700 g de ácido metacrílico, 4.380 g de metacrilonitrilo y 31 g de metacrilato de alilo se le añadieron como agentes de expansión, 330 g de isopropanol y 100 g de formamida. Por lo demás, se añadieron a la mezcla 4 g de perpivalato de terc.-butilo, 3,2 g de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 10 g de perbenzoato de terc.-butilo, 10,3 g de perneodecanoato de cumilo, 22 g de óxido de magnesio, 15 g de un agente de separación (PAT 1037) y 0,07 g de hidroquinona.

Esta mezcla se polimerizó durante 68 h a 40°C en una cámara constituida por dos planchas de vidrio con un tamaño de 50x50 cm y una hermetización de los bordes con un grosor de 18,5 mm. A continuación, para la polimerización final, el polímero se sometió durante 32 h a un programa de temperaturas que se extendía desde 32°C hasta 115°C.

La espumación subsiguiente en el procedimiento de aire caliente se efectuó durante 2 h 25 min a 205°C, pudiéndose observar una fuerte deformación de la plancha durante la espumación. En el estado espumado incompletamente, la plancha se curvaba en un sitio de una manera tan fuerte que los dos lados opuestos, que están situados verticalmente con respecto al lado de la colgadura, se tocaban en un lugar. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 235 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa después de 2 h fue de más que 18 %.

Ejemplo 1

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente utilizado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 2 h a 140°C, y a continuación se espumó durante 2 h 75 min a 205°C. Se observó una deformación solamente despreciable de la plancha que se espumaba. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 238 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa, después de 2 h, fue de más que 12,7 %.

Ejemplo 2

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 2 h a 150°C, y a continuación se espumó durante 2 h 25 min a 210°C. Se observó una deformación solamente despreciable que era todavía más débil que en el Ejemplo 1. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 203 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa, después de 2 h, fue de 4,6 %.

Ejemplo 3

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 2 h a 160°C, y a continuación se espumó durante 2 h 25

min a 215°C. Se observó una deformación solamente despreciable que era todavía más débil que en el Ejemplo 2. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 208 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa después de 2 h fue de 2,9 %.

5 **Ejemplo 4**

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 2 h a 160°C, y a continuación se espumó durante 2 h 25 min a 220°C. Se observó una deformación solamente despreciable que era similar a como en el Ejemplo 3. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 168 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa, después de 2 h, fue de 1,3 %.

15 **Ejemplo 5**

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 2 h a 170°C, y a continuación se espumó durante 2 h 25 min a 215°C. No se observó ninguna deformación. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 199 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa, después de 2 h, fue de 3,5 %.

20 **Ejemplo 6**

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 1. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: Se calentó previamente durante 1 h 25 min a 180°C, y a continuación se espumó durante 2 h 25 min a 210°C. No se observó ninguna deformación. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 218 kg/m³. El aplastamiento según la norma DIN 53425 (ASTM D621) a 180°C y con una carga de 0,35 MPa después de 2 h fue de 1,6 %.

El Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos 1 hasta 6 muestran manifiestamente que mediante el calentamiento previo se mejora el comportamiento de viscodeformación. A pesar de la existencia de unas densidades más bajas, se observa en las mismas condiciones de medición un aplastamiento más pequeño. Por el contrario, para un experto en la especialidad resulta conocido el hecho de que, en el caso de una disminución de la densidad de una espuma dura, sus propiedades mecánicas son peores, es decir que su módulo de viscodeformación en las mismas condiciones de medición es más pequeño y por consiguiente el aplastamiento es mayor.

35 **Ejemplo comparativo 2**

A una mezcla de 610 kg de ácido metacrílico y 390 kg de metacrilonitrilo se le añadieron como agentes de expansión 42 kg de isopropanol y 47 kg de formamida. Por lo demás, se añadieron a la mezcla 0,4 kg de perpivalato de terc.-butilo, 0,4 kg de per-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, 0,7 kg de perbenzoato de terc.-butilo, 1,03 kg de perneodecanoato de cumilo, 2,2 kg de óxido de zinc, 1,5 kg de un agente de separación (PAT 1037) y 0,075 kg de hidroquinona.

Esta mezcla se polimerizó durante 116 h a 33°C en unas cámaras que estaban formadas por dos planchas de vidrio con un tamaño de 100*200 cm y una hermetización de los bordes con un grosor de 30 mm. A continuación, para la polimerización final, el polímero se sometió durante 40 h a un programa de temperaturas que se extendía desde 35°C hasta 130°C.

La espumación subsiguiente en el procedimiento de aire caliente se efectuó durante 2 h 30 min a 200°C, pudiéndose observar una fuerte deformación de la plancha durante la espumación. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 31 kg/m³. No obstante, un 40 % del material espumado producido de esta manera tuvo que ser desechado como producto de desperdicio debido a la formación de fisuras.

55 **Ejemplo 7**

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo comparativo 2. El procedimiento de aire caliente usado era sin embargo de dos etapas: se calentó previamente durante 1,5 h a 160°C, y a continuación se espumó durante 2 h 30 min a 205°C. No se observó ninguna deformación de las planchas durante la espumación. El material espumado obtenido de esta manera tenía una densidad aparente de 32 kg/m³. La formación de fisuras y la pérdida de material vinculada con ello mediante el producto de desperdicio se pudieron reducir a 5 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales espumados de poli(metacrilimida) en forma de bloques o planchas que abarca las siguientes etapas:
- 5 a) una copolimerización de ácido metacrílico y metacrilonitrilo así como eventualmente otros monómeros copolimerizables y unos aditivos en presencia de unos agentes iniciadores formadores de radicales, una polimerización posterior y una ciclización del copolímero para dar la poliimida
- b) una transformación en un material espumado, caracterizado por que
- 10 la transformación en un material espumado en la etapa b) comprende dos procesos de aire caliente, realizándose que en un primer proceso de aire caliente se calienta previamente el material que debe de ser espumado, y en un segundo proceso de aire caliente tiene lugar la espumación del material, y realizándose que el calentamiento previo en un horno de aire caliente y la subsiguiente espumación se llevan a cabo en un segundo horno de aire caliente o en un segmento de un horno de aire caliente,
- 15 y realizándose que el horno de aire caliente utilizado para el calentamiento previo, o bien tiene una temperatura más pequeña, pero constante cronológicamente, o tiene una temperatura más pequeña, que aumenta sin embargo en el transcurso del tiempo, que la del horno de aire caliente o del segmento del horno de aire caliente utilizado para la espumación.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el horno de aire caliente utilizado para el calentamiento previo tiene una temperatura más pequeña, que aumenta sin embargo en el transcurso del tiempo, que la del horno de aire caliente o del segmento del horno de aire caliente utilizado para la espumación, y por que la temperatura en el horno de aire caliente utilizado para el calentamiento
- 25 previo al final del ciclo de calefacción es de nuevo igual a la temperatura en el horno de aire caliente o en el segmento del horno de aire caliente utilizado para la espumación.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que
- 30 la velocidad de calentamiento utilizada para la rampa de temperaturas se sitúa entre 0,001 K/min y 10 K/min.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que
- 35 la velocidad de calentamiento utilizada para la rampa de temperaturas se sitúa entre 0,01 K/min y 5 K/min.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que
- la velocidad de calentamiento utilizada para la rampa de temperaturas se sitúa entre 0,1 K/min y 1 K/min.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que para el aumento lineal medio de la temperatura se utilizan diferentes velocidades de calentamiento combinadas entre sí.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura final de la rampa de temperaturas es más alta que la temperatura necesaria para la espumación, que se presenta en el horno de aire caliente utilizado para la espumación.

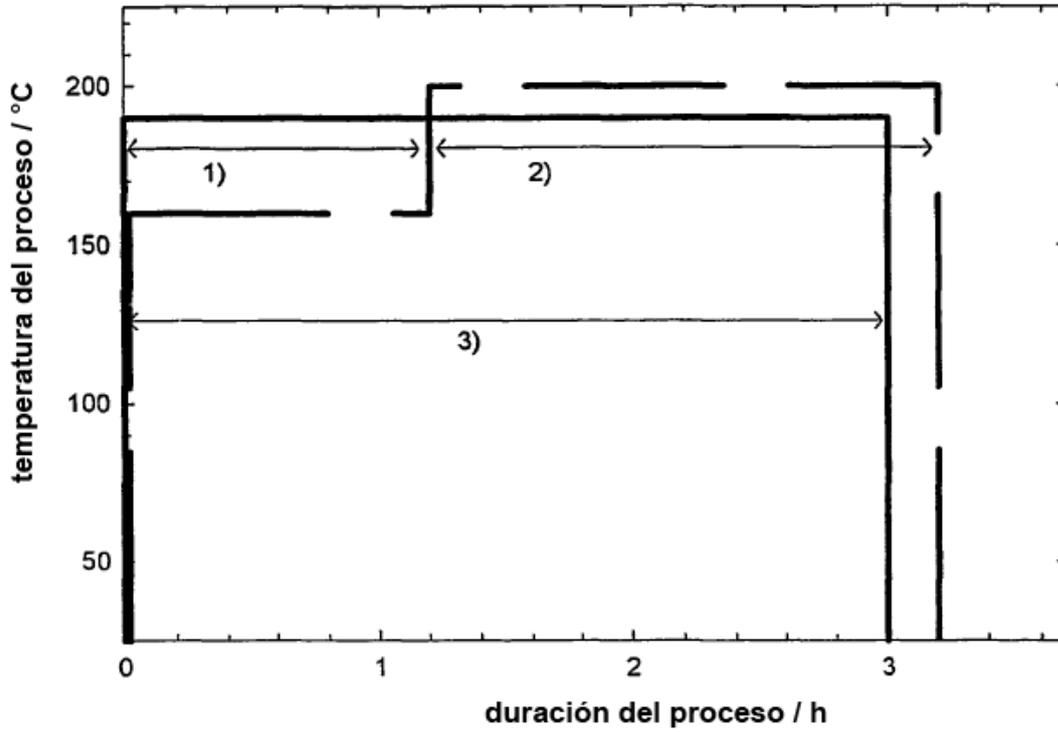


Figura 1:

- 1) Período de tiempo de calentamiento previo
- 2) Período de tiempo de espumación con calentamiento previo
- 3) Período de tiempo de espumación sin calentamiento previo