

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 424**

51 Int. Cl.:

C08J 9/236	(2006.01)
C08J 9/02	(2006.01)
B29L 31/30	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)
B29C 44/12	(2006.01)
B29K 75/00	(2006.01)
B29K 33/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2012 PCT/EP2012/068885**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13056947**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2012 E 12766436 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2768892**

54 Título: **Procedimiento para la producción de copolímeros expandidos a base de poli(met)acrilimida que contienen un agente adhesivo**

30 Prioridad:

21.10.2011 DE 102011085026

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

25.04.2019

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**BÜHLER, SEBASTIAN;
KRAATZ, ARNIM;
PIOTROWSKI, INA y
BERNHARD, KAY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 710 424 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 copolímeros expandidos a base de poli(met)acrilimida que contienen un agente adhesivo

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de copolímeros expandidos a base de compuestos metacrílicos y acrílicos con buena adherencia de límite de grano y a la adherencia de diversas capas cubrientes constituidas por materiales sintéticos y/o metales y/o uniones de fibra-material sintético sobre el núcleo de espuma obtenido de este modo.

Estado de la técnica

- 10 ROHACELL® representa una espuma de empleo versátil, y se comercializa por Evonik Röhm GmbH.

15 En el documento DE 27 26 260 (Röhm GmbH) se describe la descripción de espumas de poli(met)acrilimida, que presentan excelentes propiedades mecánicas también a altas temperaturas. La producción de las espumas se efectúa en procedimiento de colada, es decir, los monómeros y los aditivos necesarios se mezclan y se polimerizan en una cámara. El polímero se espuma mediante calentamiento en un segundo paso. Un inconveniente de la espuma descrita en el documento DE 27 26 260 es su estructura de poro grueso. Mediante variación de los agentes propulsores se puede reducir ya considerablemente el tamaño de poro.

20 La producción de espumas de PMI con poros aún menores se consiguió mediante el empleo de agentes de nucleación insolubles (DE 10 21 22 35.0, Röhm GmbH). No obstante, el empleo de agentes de nucleación insolubles en el procedimiento de colada conlleva un considerable gasto añadido en la producción. La mezcla de comonómeros a polimerizar tiene una densidad de solo aproximadamente 0,8 g/cm³. Las sustancias que entran en consideración como agentes de nucleación, como por ejemplo dióxido de silicio, sulfuro de cinc, cloruro sódico o potásico, tienen densidades más elevadas que la mezcla de monómeros y, por lo tanto, sedimentan inmediatamente. Se puede obtener una espuma con estructura de poros uniforme solo si se suprime la sedimentación del agente de nucleación. A tal efecto, a la mezcla de monómeros se deben añadir agentes antisedimentación, como por ejemplo Aerosil y hollines o agentes espesantes, como polímeros solubles, de peso molecular elevado, y éstos se deben incorporar en las mezclas junto con el agente de nucleación de manera costosa.

30 Se describieron espumas de poro fino a base de PMI además en el documento EP 532 023 (Röhm GmbH). No obstante, el procedimiento descrito en el mismo presenta diferentes inconvenientes agravantes. Para la polimerización se emplearon concentraciones de iniciador relativamente elevadas, de modo que el polímero resultante, a pesar de la producción en el procedimiento de colada, presenta solo un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50-500 kDa. Además, no se añadió ningún reticulante a la receta. Por este motivo, las espumas resultantes tienen solo una estabilidad termodimensional reducida y un mal comportamiento de deformación plástica.

40 Las espumas de poro fino son conocidas y se distribuyen bajo el nombre ROHACELL® por Evonik Röhm GmbH. Es posible obtener una porosidad fina mediante una variación de agentes propulsores o mediante la adición de agentes de nucleación insolubles. No obstante, es problemático que la porosidad fina obtenida a través de una variación de agentes propulsores no es siempre suficiente. Se pueden producir materiales de poro más fino mediante el empleo de agentes de nucleación insolubles, pero estos últimos requieren el empleo de agentes antisedimentación, lo que conlleva un gasto elevado en la producción. Se pueden obtener poli(met)acrilimidadas con estabilidad termodimensional elevada mediante reacción de (met)acrilato de polimetilo o sus copolímeros con aminas primarias. Como representación de la variedad de ejemplos para esta imitación análoga a polimerización cítense: US 4 246 374 (Rohm & Haas), EP 216 505 A2 (Rohm & Haas), EP 860 821 (Saint Gobian Vitrage). En este caso, se puede obtener una elevada estabilidad termodimensional mediante empleo de arilaminas (JP 05222119 A2, Mitsubishi Rayon) o mediante el empleo de comonómeros especiales (EP 561 230 (BASF AG), EP 577 002 A1 (BASF AG)). No obstante, ninguna de estas reacciones proporciona espuma, sino polímeros sólidos, que se deben espumar en un segundo paso separado para la obtención de una espuma.

55 Desde hace tiempo son conocidas espumas de poli(met)acrilimida (véase, por ejemplo, el documento DE-C 27 26 260 (Röhm GmbH)). Éstas encuentran una amplia aplicación debido a su estabilidad termodimensional, su buena resistencia a la presión y su peso reducido, por ejemplo como material de núcleo para materiales estratificados o cuerpos compuestos de espuma (véase los documentos DE-C 28 22 885 (Röhm GmbH), DE-A 33 04 882 (Röhm GmbH), US-A 4 316 934 (Röhm GmbH)).

60 El documento DE 3 630 930 (Röhm GmbH) describe un procedimiento ulterior para el espumado de las placas copoliméricas de ácido metacrílico y metacrilonitrilo citadas anteriormente. En este caso, las placas se espuman con ayuda de un campo de microondas, por lo cual éste se denomina procedimiento de microondas en lo sucesivo. En

- este caso se debe procurar que la placa a espumar, o al menos su superficie, se deba calentar previamente hasta el punto de reblandecimiento del material o por encima del mismo. Ya que, bajo estas condiciones, naturalmente se establece también el espumado del material reblandecido mediante el calentamiento externo, el proceso de espumado no es controlable solo mediante la influencia de un campo de microondas, sino que se debe controlar concomitantemente desde fuera mediante un calentamiento acompañante. Por lo tanto, al procedimiento de aire caliente de una etapa normal se conecta un campo de microondas para acelerar el espumado. No obstante, el procedimiento de microondas se ha mostrado demasiado complicado y, por lo tanto, irrelevante para la práctica, y hasta la fecha no se aplica.
- 5
- 10 El documento WO 90/2621 (Röhm GmbH) describe una espuma de ácido metacrílico y metacrilonitrilo, impidiendo la acrilamida como comonomero la precipitación prematura en la polimerización. La espuma formada es muy uniforme, el producto no presenta tensiones internas.
- 15 El documento DE 197 17 483 (Röhm GmbH) describe un procedimiento para la producción de espumas de polimetacrilimida, que están mezclados con un 1-5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros, de MgO. Se obtienen espumas con propiedades termomecánicas mejoradas.
- 20 El documento DE 19 925 787 (Röhm GmbH) describe un procedimiento para la producción de membranas de altavoces mediante laminación de un cuerpo de espuma de ROHACELL® con una capa cubriente. La capa cubriente sirve para el aumento de la resistencia. La laminación se efectúa en una prensa a temperaturas por encima de 160°C y presiones > 0,4 MPa. No se informa sobre las propiedades mecánicas del cuerpo moldeado de espuma de material sintético por separado, sin la capa cubriente aplicada por laminación.
- 25 El documento DE 196 06 530 (Röhm GmbH) describe la adición de una protección ignífuga a las espumas de polimetacrilimida.
- 30 Se encuentran espumas de PMI estables mecánicamente, que están reticuladas con metacrilato de alilo, en el documento EP 356 714 (Röhm GmbH). Como generador de radicales se emplea, a modo de ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo, al que se añade un 0,1 % en peso – 10 % en peso de partículas eléctricamente conductoras a la mezcla a polimerizar. También estas espumas muy sólidas muestran un alargamiento de rotura muy reducido. Se considera lo mismo para las espumas de PMI dadas a conocer en el documento JP 2006 045532, reticuladas iónicamente con sales metálicas.
- 35 Las espumas de poro fino con reticulantes son igualmente conocidas y se encuentran en el documento EP 1 678 244 (Röhm GmbH). Estos materiales de poro fino pueden presentar alargamiento de rotura de hasta un 5,5 %. Es posible obtener una porosidad fina mediante una variación de agentes propulsores o mediante la adición de agentes de nucleación insolubles. Se pueden producir materiales de poro más fino mediante el empleo de agentes de nucleación insolubles, aunque estos últimos requieren el empleo de agentes antisedimentación, lo que conlleva un gasto elevado en la producción. No obstante, en suma no se describen espumas de poro reducido con resistencias a la rotura mayores que un 5,5 %.
- 40 En el documento EP 1 175 458 (Röhm GmbH) se describe la producción de bloques gruesos en régimen isotérmico. Ésto se consigue mediante el empleo de al menos 4 iniciadores diferentes. El iniciador activo a temperatura máxima descrito tiene una vida media de 1 h a 115 °C a 125 °C, y actúa sobre todo en el temperado, pero no en el espumado.
- 45 Se describen espumas a base de ácido metacrílico y acrilonitrilo, a modo de ejemplo, en el documento CN 100420702C.
- 50 Alternativamente se pueden emplear de modo adicional al menos 2 iniciadores que se descomponen a altas temperaturas (productos de descomposición a alta temperatura) con una vida media de 1 h a 60 °C hasta 100°C, o bien 100 °C a 140°C. No obstante, este procedimiento no es transferible a sistemas a espumar, o bien que contienen ácido.
- 55 El documento DE 18 17 156 (Röhm GmbH) describe la producción de masas de moldeo espumables a partir de una mezcla de metacrilonitrilo, ácido metacrílico y formamida, urea o monometilformamida como agente propulsor en forma de placa, polimerizándose mezclas de metacrilonitrilo y ácido metacrílico entre dos placas de vidrio que están hermetizadas con un cordón flexible. Además están presentes generadores de radicales, a modo de ejemplo como mezcla de dos componentes de perpivalato de terc-butilo y peróxido de benzoilo. Como masas de moldeo espumables se espuman cuerpos moldeados de material sintético, como por ejemplo granulados, que se obtienen mediante molturación de un cuerpo moldeado de material sintético compacto, o perlas obtenibles mediante polimerización en perlas. Se describe un procedimiento de espumado de varias etapas sin el empleo de agentes adhesivos, no se informa de propiedades mecánicas o químicas de los cuerpos espumados.
- 60
- 65 Tarea

Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un nuevo procedimiento para el espumado en molde de copolímeros a base de compuestos metacrílicos y acrílicos. El procedimiento debe conducir en especial a una espuma con adherencia de límite de grano especialmente buena.

- 5 En especial era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de dichas espumas con muy buena adherencia de capas cubrientes de materiales sintéticos y/o metales y/o uniones de fibra-material sintético, sobre el núcleo de espuma obtenido de este modo.

Solución

10 Las tareas se solucionaron mediante un procedimiento novedoso para la producción de un cuerpo moldeado de espuma a partir de poli(met)acrilimida, un agente adhesivo o una mezcla de agentes adhesivos, y opcionalmente sustancias auxiliares, que comprende los siguientes pasos:

- 15
- molturación de un cuerpo moldeado de material sintético de poli(met)acrilimida,
 - revestimiento del material de molturación obtenido en el paso previo con un agente adhesivo,
 - introducción del material de molturación revestido en un molde,
 - adición opcional de sustancias auxiliares,
 - calentamiento del molde,
- 20
- enfriamiento del molde bajo la temperatura de espumado,
 - desmoldeo del cuerpo moldeado de espuma.

En este caso, según la invención hay dos variantes de procedimiento: un procedimiento de una etapa y un procedimiento de dos etapas.

25 En este caso, el procedimiento de una etapa comprende los siguientes pasos:

- 30
- molturación de un cuerpo moldeado de material sintético de poli(met)acrilimida,
 - revestimiento del material de molturación obtenido en el paso previo con un agente adhesivo,
 - introducción del material de molturación revestido en un molde,
 - adición opcional de sustancias auxiliares,
 - calentamiento del molde,
 - enfriamiento del molde bajo la temperatura de espumado,
 - desmoldeo del cuerpo moldeado de espuma.
- 35

El procedimiento de dos etapas comprende los siguientes pasos:

- 40
- molturación de un cuerpo moldeado de material sintético de poli(met)acrilimida,
 - espumado previo del material de molturación,
 - revestimiento del material de molturación obtenido en el paso previo con un agente adhesivo,
 - introducción del material de molturación revestido en un molde,
 - adición opcional de sustancias auxiliares,
 - calentamiento del molde,
 - enfriamiento del molde bajo la temperatura de espumado,
 - desmoldeo del cuerpo moldeado de espuma.
- 45

En este caso se pueden emplear preferentemente poliamidas como agentes adhesivos. Éstas se emplean en especial en cantidades de un 1 % en peso a un 20 % en peso, preferentemente de un 1 % en peso a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 1 % en peso a un 10 % en peso, referido al material de molturación.

50

Igualmente se pueden emplear de modo preferente poli(met)acrilatos como agentes adhesivos. Éstos se emplean en especial en cantidades de un 1 % en peso a un 20 % en peso, preferentemente de un 1 % en peso a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 1 % en peso a un 10 % en peso, referido al material de molturación.

55

Las ventajas esenciales en la producción de componentes de espuma a partir de material de molturación copolímero con agentes adhesivos son las siguientes:

- 60
- buena dosificabilidad del material de molturación en el molde/la herramienta en combinación con el agente adhesivo,
 - mediante fusión inmediata del agente adhesivo se puede posicionar el material de molturación en el correspondiente punto de moldeo (por ejemplo en una superficie inclinada),
 - obtención de adherencia entre límites de grano/costuras de unión en el núcleo de espuma,
 - formación exacta y lisa de la superficie de moldeo sobre el núcleo de espuma,
- 65

- obtención de adherencia optimizada entre núcleo de espuma y una matriz correspondiente de capas cubrientes (por ejemplo termoplástica, duroplástica o metálica).

5 Para producir un cuerpo de espuma homogéneo a partir de material de molturación polimérico de base metacrílica y acrílica expandible con agentes adhesivos, en primer lugar se pesa el material de molturación a partir del correspondiente polímero para obtener una densidad deseada en proporción con el volumen de la herramienta. Después se humedece el material de molturación con las mezclas sólidas o líquidas constituidas por agentes adhesivos sólidos y líquidos mediante mezclado de ambos materiales. Los agentes adhesivos humedecen el grano de molturación parcialmente o en toda su superficie, y forman una capa más o menos cerrada alrededor del mismo.

10 El tamaño de grano del material de molturación se sitúa entre 1,5 mm y 5 mm, preferentemente entre 2 mm y 4 mm, y de modo muy especialmente preferente entre 2,5 mm y 3,5 mm. La determinación de los tamaños de grano se efectúa mediante filtración con tamices de anchura de malla 5 mm, 3 mm, 1,5 mm und 1 mm.

15 La producción del material de molturación se efectúa, a modo de ejemplo, en un molino de corte. Éste dispone de dos cuchillas de rotor y estator en disposición vertical. El índice de revoluciones del rotor asciende a 50 revoluciones/min, el rendimiento eléctrico del motor a 1,5 kW. En el caso del molino de corte (fabricante: Siemens, grupo de construcción 132S), el rendimiento se sitúa, a modo de ejemplo, en aproximadamente 1 kg/hora a 1,5 kg/hora.

20 La cantidad de adición, a modo de ejemplo del agente adhesivo en forma de polvo, se sitúa en un 1 % en peso a un 20 % en peso de material de molturación, preferentemente en un 1 % en peso a un 15 % en peso de material de molturación, y de modo muy especialmente preferente en un 1 % en peso a un 10 % en peso de material de molturación. En estado fundido, el agente adhesivo posibilita que las partículas de polímero a espumar se deslicen unas respecto a otras y en la pared del molde.

30 A continuación, la mezcla de producto sólido se distribuye uniformemente en el molde. El molde puede ser complejo a voluntad, debiéndose considerar que los grosores por debajo de aproximadamente 3 mm ya no son convenientemente espumables.

Después se cierra el molde y se calienta en un horno, en una prensa calentable, o de otro modo. En este caso, el polímero humedecido se espuma, y el agente adhesivo se funde. Alrededor del polímero a espumar se forma una capa de agente adhesivo, de este modo los límites de grano crecen conjuntamente en el espumado.

35 El polímero

La formulación ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico, ácido acrílico o mezclas de éstos. La formulación (met)acrilonitrilo representa metacrilonitrilo, acrilonitrilo o mezclas de ambos. Se considera una analogía para una formulación como (met)acrilato de alquilo. Ésta representa el éster alquílico de ácido metacrílico, de ácido acrílico, o de mezclas de ambos.

45 Para la producción del polímero de colada se preparan en primer lugar mezclas de monómeros que contienen ácido (met)acrílico y (met)acrilonitrilo, preferentemente en una proporción molar entre 2:3 y 3:2 como componentes principales. Adicionalmente se pueden emplear otros comonómeros, como por ejemplo ésteres de ácido acrílico o metacrílico, estireno, ácido maleico o ácido itacónico, o bien sus anhídridos, o vinilpirolidona. En este caso, la proporción de los comonómeros no debía ascender a más de un 30 % en peso, preferentemente a no más de un 10 % en peso de ambos componentes principales. Se pueden emplear concomitantemente cantidades reducidas de monómeros reticulantes, como por ejemplo acrilato de alilo. No obstante, las cantidades debían ascender preferentemente a un 0,05 % en peso hasta un 2,0 % en peso como máximo.

50 La mezcla para la copolimerización contiene además agentes propulsores, que se descomponen o se evaporan a temperaturas de aproximadamente 150 a 250°C, y forman una fase gaseosa en este caso.

55 La polimerización tiene lugar convenientemente en forma de bloques. En la producción de bloques planos, por ejemplo en capas con grosores hasta 80 mm, la mezcla de monómeros se encuentra entre dos placas de vidrio, que están hermetizadas respectivamente en el borde, y forman un tipo de cámara plana. Esta cámara plana está rodeada por un baño de agua, que se ajusta a la temperatura de polimerización deseada.

60 La polimerización se puede llevar a cabo sensiblemente, o en amplios intervalos, bajo condiciones isotérmicas, es decir, a temperatura de baño de agua constante. En muchos casos es posible mantener constante la temperatura del baño de agua desde el comienzo hasta el final de la polimerización. No obstante, la temperatura del baño de agua se puede mantener primeramente constante también durante un tiempo largo, y aumentar tras un tiempo determinado para llevar a cabo una parte de la polimerización a una temperatura más elevada.

65 También en esta fase de polimerización siguiente, llevada a cabo a una temperatura más elevada, se puede mantener constante la temperatura del baño de agua.

La temperatura del baño de agua seleccionada depende del grosor de la cámara de polimerización y de la receta empleada en la polimerización. En este caso, generalmente es ventajoso desplazar la temperatura de polimerización, y con ésta también la temperatura del baño de agua, a valores más reducidos con grosor creciente de la placa a producir.

La temperatura apropiada para receta y grosor se puede optimizar en cada caso mediante ensayos previos simples.

Es obvio que la temperatura se ajusta al grosor de la cámara y a la receta en el ámbito de los límites indicados anteriormente, de modo que el calor liberado en la polimerización se puede evacuar en medida suficiente sin llegar a temperaturas no deseadas en la mezcla de polimerización durante la polimerización. Una vez concluido el proceso de polimerización, que se controla por el baño de agua circundante, se lleva a cabo el temperado en un armario térmico. El temperado tiene lugar en general a temperaturas de 80 a 130°C, pudiéndose ajustar, como se ha indicado ya, un control de temperatura creciente uniformemente o en etapas, comenzando a 38°C, preferentemente comenzando a la temperatura de polimerización. Para esta polimerización final en el armario de temperado son suficientes en general 10 a 1000 horas.

Los agentes propulsores

Como agentes propulsores (C) se pueden emplear los siguientes compuestos o mezclas de los mismos: formamida, ácido fórmico, urea, ácido itacónico, ácido cítrico, diciandiamida, agua, monoalquileas, dimetilurea, 5,5'-azo-bis-5-etil-1,3-dioxano, butilamida de ácido 2,2'-azo-bis-isobutírico, N-dietilamida de ácido 2,2'-azo-bis-isobutírico, 2,2',4,4,4',4'-hexametil-2,2'-azopentano, 2,2'-azo-bis-2-metilpropano, carbonato de dimetilo, carbonato de di-terc-butilo, carbonato de acetoncianhidrina, carbonato de oxi-isobutirato de metilo, N-metiluretano, N-etiluretano, N-terc-butiluretano, uretano, ácido oxálico, ácido maleico, ácido oxi-isobutírico, ácido malónico, cianformamida, ácido dimetilmaleico, metanotetracarboxilato de tetraetilo, oxamidato de n-butilo, metanotricarboxilato de trimetilo, metanotricarboxilato de trietilo, así como alcoholes monovalentes constituidos por 3 a 8 átomos de carbono, como por ejemplo propanol-1, propanol-2, butanol-1, butanol-2, terc-butanol e iso-butanol.

Los iniciadores

Como iniciadores se emplean compuestos y sistemas iniciadores, que pueden poner en marcha las polimerizaciones radicalarias. Son clases de compuestos conocidas peróxidos, hidroperóxidos, peroxodisulfatos, percarbonatos, peracetales, peroxiésteres, peróxido de hidrógeno y azocompuestos. Son ejemplos de iniciadores peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peroxodicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, peroctanoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perpivalato de terc-amilo, perpivalato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxodisulfato de litio, sodio, potasio y amónico, azoisobutironitrilo, 2,2'-azobisiso-2,4-dimetilvaleronitrilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano), 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo y 4,4'-azobis(ácido cianovalérico).

Son igualmente apropiados iniciadores redox (H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1, páginas 286 y siguientes, John Wiley & Sons, New York, 1978). Puede ser conveniente combinar iniciadores y sistemas iniciadores con diferentes propiedades de descomposición respecto a tiempo y temperatura. Los iniciadores se emplean preferentemente en cantidades de un 0,01 % en peso a un 2 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,15 % en peso a un 1,5 % en peso, referido al peso total de los monómeros.

La polimerización se efectúa preferentemente a través de variantes de la polimerización en sustancia, como por ejemplo el denominado procedimiento de cámara, sin estar limitada a éste.

La media ponderal de peso molecular \bar{M}_w de los polímeros es preferentemente mayor que 10^6 g/mol, en especial mayor que 3×10^6 g/mol, sin que de este modo se deba efectuar una limitación.

Por lo demás, las materias primas pueden contener aditivos habituales. A éstos pertenecen, entre otros, antiestáticos, antioxidantes, agentes desmoldeantes, agentes engrasantes, colorantes, agentes ignífugos, agentes rectificadores de fluidez, cargas, estabilizadores lumínicos y compuestos de fósforo orgánicos, como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores frente a exposición a la intemperie y plastificantes.

Las partículas conductoras, que impiden una carga electrostática de espumas, son una clase ulterior de aditivos preferentes. A éstas pertenecen, entre otras, partículas de metal y hollín, que se pueden presentar también como fibras, con un tamaño en el intervalo de 10 nm a 10 mm, como se describe en el documento EP 0 356 714 A1.

Una espuma de poli(met)acrilimida empleable de modo especialmente preferente se puede obtener, a modo de ejemplo, mediante los siguientes pasos:

1. Producción de una placa de polímero mediante polimerización radicalaria de una composición constituida por

- 5 (a) una mezcla de monómeros de un 20 % en peso a un 60 % en peso de metacrilonitrilo, un 80 % en peso a un 40 % en peso de ácido metacrílico, y en caso dado hasta un 20 % en peso, referido a la suma de ácido metacrílico y metacrilonitrilo, otros monómeros monofuncionales con insaturación vinílica,
- 10 (b) un 0 % en peso a un 15 % en peso de una mezcla de agentes propulsores constituida por formamida o monometilformamida y un alcohol alifático monovalente con 3-8 átomos de carbono en la molécula, como por ejemplo isopropanol,
- (c) un sistema reticulante, que está constituido por
- (c.1) un 0,005 % en peso a un 5 % en peso de un compuesto con insaturación vinílica polimerizable a través de radicales, con al menos 2 dobles enlaces en la molécula, y
- 15 (c.2) un 0,1 % en peso a un 5 % en peso de óxido de magnesio disuelto en la mezcla de monómeros,
- (d) un sistema iniciador,
- (e) aditivos habituales.

20 2. Esta mezcla se polimeriza varios días a 30 °C hasta 45°C en una cámara formada por dos placas de vidrio de tamaño 50 cm * 50 cm y una hermetización marginal de 2,2 cm de grosor. A continuación, para la polimerización final se somete el polímero de poli(met)acrilimida a un programa de temperado que se extiende de 40°C a 130°C aproximadamente 20 h. El siguiente espumado se efectúa durante algunas horas a 200°C hasta 250°C.

Aditivos opcionales para poli(met)acrilimidadas

25 Por lo demás se pueden añadir aditivos habituales a las mezclas. Son cantidades apropiadas, por ejemplo, un 0 % en peso a un 20 % en peso, un 0 % en peso a un 10 % en peso, o un 0 % en peso a un 5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros. Los aditivos habituales son diferentes a los citados monómeros, reticulantes, agentes propulsores o iniciadores. A éstos pertenecen, entre otros, antiestáticos, antioxidantes, agentes desmoldeantes, agentes engrasantes, colorantes, agentes rectificadores de fluidez, cargas, estabilizadores lumínicos y compuestos

30 de fósforo orgánicos, como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes separadores, agentes de protección frente a exposición a la intemperie y plastificantes. Otros posibles aditivos son agentes ignífugos. Además de agentes ignífugos halogenados, que contienen parcialmente óxidos de antimonio, también se pueden emplear compuestos que contienen fósforo. Debido a la baja toxicidad de gas de humo, en caso de incendio son preferentes compuestos que contienen fósforo. A los compuestos de fósforo pertenecen, entre otros, fosfanos, óxidos de fosfano,

35 compuestos de fosfonio, fosfonatos, fosfitos y/o fosfatos. Estos compuestos pueden ser de naturaleza orgánica y/o inorgánica, como por ejemplo monofosfato, monofosfonato, difosfato, difosfonato y trifosfonato, así como polifosfatos.

Los agentes adhesivos

40 Los agentes adhesivos pueden ser líquidos o sólidos en principio, también se pueden emplear mezclas de agentes adhesivos sólidos, de agentes adhesivos sólidos y líquidos conjuntamente, y de agentes adhesivos líquidos entre sí.

45 A modo de ejemplo, se pueden emplear pegamentos termofusibles o pegamentos de reacción, en este caso, los agentes adhesivos pueden ser a base de diversos tipos de poliamida(PA) (por ejemplo PA 6 (tipos Vestamelt®, distribuidos por Evonik Degussa GmbH), PMMA (por ejemplo Degalan® BM310, distribuido por Evonik Röhm GmbH), PMMI (Acrymid® TT50, distribuido por Evonik Röhm GmbH (Acrymid® TT50 es una poli(n-metilmecacrilimida) estable dimensionalmente a altas temperaturas, o endurecedores (Vestamin®, distribuido por Evonik Degussa GmbH (Vestamin® es un reticulante a base de aminas alifáticas y cicloalifáticas)). En caso dado, el

50 agente adhesivo puede estar constituido por una mezcla de los componentes citados anteriormente.

La temperatura de fusión de los agentes adhesivos se sitúa entre 120 grados Celsius y 255 grados Celsius, preferentemente entre 120 grados Celsius y 250 grados Celsius, y de modo muy especialmente preferente entre 120

55 grados Celsius y 245 grados Celsius.

La cantidad de agente adhesivo o mezcla de agentes adhesivos, respecto al polímero de poli(met)acrilimida, se sitúa entre un 1 % en peso y un 20 % en peso, preferentemente entre un 1 % en peso y un 15 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre un 1 % en peso y un 10 % en peso.

En caso dado, se pueden emplear los agentes auxiliares de desmoldeado y/o agentes separadores habituales, también puede estar prevista la forma con revestimientos antiadherentes.

Realización

5

Producción de materiales espumados en molde

Se emplearon los siguientes parámetros en todos los procesos de espumado:

- 10
- la presión p asciende aproximadamente a 3 hasta 4 MPa y sirve para la fijación y cierre del molde,
 - la temperatura T asciende aproximadamente a 240 grados Celsius hasta 250 grados Celsius,
 - el tiempo de espumado ascendía aproximadamente a 1 ½ horas, en el caso de material espumado previamente aproximadamente 30 minutos.

15 Ensayo de presión

El ensayo de presión se efectuó según la norma DIN EN ISO 844.

20 Los cuerpos de ensayo se espuman en molde y a continuación se sierran a la medida de ensayo necesaria de 50 mm x 50 mm x 50 mm. El acondicionamiento de los cuerpos de ensayo se efectuó a 125 grados Celsius durante 2 horas. Para el control de la resistencia a la presión se emplea una máquina de ensayo de la firma Zwick/Roell, modelo Z 030. Debido al comportamiento del material, la tensión compresiva se determina en un 10 % de deformación por recalado en el caso de material espumado en molde, para ROHACELL® se determina la resistencia a la presión, ya que en este caso se produce una clara rotura en un plano de la célula.

25

Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se efectuó en ajuste a la norma DIN EN ISO 527-2.

30 A diferencia de esta norma, se efectuó la producción de cuerpos de ensayo mediante elaboración mecánica de placas espumadas en molde. Los cuerpos de ensayo (tipo 1B) se cortan en placas a partir de ROHACELL® y se fresan placas espumadas en molde, y tienen un grosor de 10 mm. El acondicionamiento de los cuerpos de ensayo se efectúa a 125 grados Celsius durante 2 horas. Para el control de la resistencia a la tracción se emplea una máquina de ensayo de la firma Zwick/Roell, Modell Z 030.

35

Resultados

El material según la invención alcanza aproximadamente un 50 % de la resistencia a la presión de ROHACELL® RIMA con las mismas densidades.

40

El agente adhesivo VESTAMELT® (5 % en peso, referido al material de molturación empleado) mejora la resistencia a la presión en un 15 %, el agente adhesivo DEGALAN® BM310 (5 % en peso, referido al material de molturación empleado) mejora la resistencia a la presión en un 8 %.

45 El material según la invención alcanza aproximadamente un 30 % de la resistencia a la presión de ROHACELL® RIMA y un 15 % de alargamiento de rotura. El módulo E se sitúa en aproximadamente un 85 % del valor de ROHACELL® RIMA 110.

50 El agente adhesivo VESTAMELT® (5 % en peso, referido al material de molturación empleado) aumenta la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura en aproximadamente un 35 %, el módulo E en aproximadamente un 5 %, el agente adhesivo DEGALAN® BM310 (5 % en peso, referido al material de molturación empleado) mejora la resistencia a la tracción, el módulo E y el alargamiento de rotura en menos de un 5 %.

55 Espumado de dos etapas

60 Para minimizar los tiempos de proceso se consideró la posibilidad de espumar completamente un molde con material de molturación que ya se había espumado previamente. Por lo tanto, se debían someter a ensayo diversas temperaturas de espumado previo, como por ejemplo entre 170°C y 190°C y tiempos de espumado previo, como por ejemplo entre 60 minutos y 90 minutos, así como diversas temperaturas, como por ejemplo entre 230°C y 250°C, y tiempos, como por ejemplo entre 10 y 40 minutos, para el espumado de acabado.

65 La diferencia con el espumado de una etapa consiste esencialmente en que el material de molturación se espumó previamente ya antes del proceso IMF. A tal efecto, la cantidad calculada de material de molturación que se requiere para la cavidad se almacena a una temperatura entre 175°C y 185°C durante aproximadamente 1 hora en el horno de aire circulante precalentado. Mediante el proceso de espumado que se establece, el material de molturación aumenta en su volumen en el doble al triple. En este caso se produce una coloración blancuzca a amarillenta. El

ES 2 710 424 T3

- 5 material espumado previamente se distribuye en la cavidad, así como se efectúa también en el caso del material de molturación. Se produce un cuerpo espumado en las mismas condiciones que en el caso del espumado de una etapa, aparte del tiempo de proceso. Mediante el espumado previo se acorta el tiempo de proceso. Para el espumado de acabado se aplica un tiempo de espumado de $t = 20-30$ min. La refrigeración se efectúa asimismo como en el proceso de una etapa.
- 10 El espumado de dos etapas posibilitará sobre todo la reducción del tiempo de ciclo para poder almacenar material como intermedio durante un tiempo más prolongado, y garantizar tiempos de ciclo más cortos para la producción de núcleos de espuma.
- El cuerpo moldeado de espuma obtenible según la invención es apropiado como componente de material para la producción de vehículos espaciales, aéreos, embarcaciones y vehículos terrestres.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de una etapa para la producción de un cuerpo moldeado de espuma a partir de poli(met)acrilimida, un agente adhesivo o una mezcla de agentes adhesivos, y opcionalmente sustancias auxiliares, que comprende los siguientes pasos:
- molturación de un cuerpo moldeado de material sintético de poli(met)acrilimida, que contiene agentes propulsores que se descomponen o se evaporan a una temperatura entre 150 y 250°C,
 - revestimiento del material de molturación obtenido en el paso previo con un agente adhesivo,
 - 10 - introducción del material de molturación revestido en un molde,
 - adición opcional de sustancias auxiliares,
 - calentamiento del molde,
 - enfriamiento del molde bajo la temperatura de espumado,
 - desmoldeo del cuerpo moldeado de espuma.
- 15 2.- Procedimiento de dos etapas para la producción de un cuerpo moldeado de espuma de poli(met)acrilimida, un agente adhesivo o una mezcla de agentes adhesivos, y opcionalmente sustancias auxiliares, que comprende los siguientes pasos:
- molturación de un cuerpo moldeado de material sintético de poli(met)acrilimida, que contiene agentes propulsores que se evaporan o se descomponen a una temperatura entre 150 y 250°C,
 - espumado previo del material de molturación,
 - 20 - revestimiento del material de molturación obtenido en el paso previo con un agente adhesivo,
 - introducción del material de molturación revestido en un molde,
 - adición opcional de sustancias auxiliares,
 - calentamiento del molde,
 - enfriamiento del molde bajo la temperatura de espumado,
 - 25 - desmoldeo del cuerpo moldeado de espuma.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poliamidas como agentes adhesivos.
- 30 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poli(met)acrilatos como agentes adhesivos.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poliamidas como agentes adhesivos en cantidades de un 1 % en peso a un 20 % en peso, referido al material de molturación.
- 35 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poliamidas como agentes adhesivos en cantidades de un 1 % en peso a un 15 % en peso, referido al material de molturación.
- 40 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poliamidas como agente adhesivo en cantidades de un 1 % en peso a un 10 % en peso, referido al material de molturación.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poli(met)acrilatos como agentes adhesivos en cantidades de un 1 % en peso a un 20 % en peso, referido al material de molturación.
- 45 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poli(met)acrilatos como agentes adhesivos en cantidades de un 1 % en peso a un 15 % en peso, referido al material de molturación.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea poli(met)acrilatos como agentes adhesivos en cantidades de un 1 % en peso a un 10 % en peso, referido al material de molturación.
- 50 11.- Cuerpo moldeado de espuma, obtenible según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 10.
- 12.- Empleo del cuerpo moldeado de espuma según la reivindicación 11 para la producción de vehículos espaciales, aéreos, embarcaciones y vehículos terrestres.