

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 435**

51 Int. Cl.:

|                    |           |                  |           |
|--------------------|-----------|------------------|-----------|
| <b>C08F 220/06</b> | (2006.01) | <b>C08K 3/36</b> | (2006.01) |
| <b>C08F 220/46</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08F 220/56</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08F 220/14</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08J 9/10</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08J 9/14</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08J 9/00</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08K 5/00</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08K 3/04</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C08K 3/22</b>   | (2006.01) |                  |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2018 PCT/CN2018/112995**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19085940**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2018 E 18872466 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3705505**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de espuma de polimetacrilimida utilizando gelación por alimentación en una etapa**

30 Prioridad:  
**31.10.2017 CN 201711050811**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.10.2024**

73 Titular/es:  
**CASHEM ADVANCED MATERIALS HI-TECH CO., LTD. ZHEJIANG (100.0%)  
Zhenxing Road 15 East A Zone, Shangyu  
Economic and Technological Development Zone,  
Hangzhou Bay, Shaoxing  
Zhejiang 312369, CN**

72 Inventor/es:  
**XU, WENSHENG;  
LI, KEDI y  
FAN, XIAOQING**

74 Agente/Representante:  
**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

ES 2 982 435 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

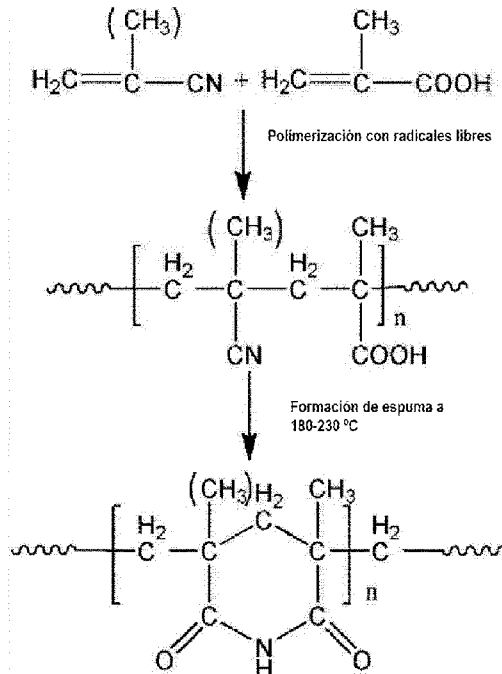
Procedimiento para la preparación de espuma de polimetacrilimida utilizando gelación por alimentación en una etapa

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere al campo de materiales de espuma, en particular, a un procedimiento para la preparación de una espuma de poli(met)acrilimida mediante una gelación por alimentación en una etapa.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Normalmente se obtiene una espuma de poli(met)acrilimida mediante copolimerización en masa por radicales libres de ácido metacrílico y metacrilonitrilo/acrilonitrilo. Debido a que su cadena lateral molecular contiene grupos polares fuertes, grandes impedidos estéricamente, tales como imida, grupo carboxilo y grupo nitrilo, posee ventajas de alta resistencia específica, buena resistencia al calor y a la corrosión, y se utiliza ampliamente en los campos aeroespacial, energía eólica, vehículos con nuevas energías, equipamiento deportivo, líneas de ferrocarriles de alta velocidad, barcos y equipamiento médico, etc. El principio de polimerización y el procedimiento de reacción de la espuma de poli(met)acrilimida se muestra a continuación:



[0003] La fuerza elevada y la alta resistencia al calor de la espuma de poli(met)acrilimida son proporcionados principalmente por los grupos imida en la cadena lateral molecular. Se puede observar que para aumentar la fuerza y la resistencia al calor de las espumas de poli(met)acrilimida, se deberían generar las estructuras en las que el carboxilo (-COOH) se encuentra en la posición orto de nitrilo (-CN) durante el máximo tiempo posible durante la polimerización.

[0004] Existe una gran diferencia en la tasa de reactividad de ácido metacrílico (MAA) y metacrilonitrilo (MAN)/acrilonitrilo (AN) (tasa de reactividad  $R_{\text{MAA}}:R_{\text{AN}} = 5,58:0,13$ ,  $R_{\text{MAA}}:R_{\text{MAN}} = 2,23:0,42$ ). En el procedimiento de reacción real, el contenido de MAA en el producto inicial de polimerización era más alto. Con el consumo de MAA, el contenido de MAN/AN en la etapa tardía de polimerización era más alto. Debido a que el polímero de (met)acrilimida es poco soluble en sus monómeros, el polímero se precipita del sistema de polimerización durante la polimerización. El polímero parece irregular hacia arriba y hacia abajo debido a la presencia de sedimentación y es difícil preparar una placa de espuma homogénea. Obviamente, el aumento de la uniformidad durante el procedimiento de reacción no solamente ayuda a preparar una placa de espuma homogénea, sino que contribuye también a aumentar la fuerza y la resistencia al calor del producto a través de la mejora de la estructura molecular.

[0005] En la patente de invención china de CN 1215106C, se añadió PMMA o PMMI de alto peso molecular al sistema de reacción, lo que aumenta la viscosidad del sistema y contribuye a la uniformidad del sistema. Sin embargo, debido a que la polaridad molecular de PMMA o PMMI es baja y la cantidad de adición de los mismos es alta, el rendimiento del producto resultante está afectado de manera significativa.

[0006] Los documentos DE 19606530, CN 103524661A y similares adoptan el sistema de polimerización modificado

con nanosílice de alta dispersión. La nanosílice es un espesante único. Debido a la precipitación del polímero de alto peso molecular durante la polimerización, es difícil que la nanosílice represente un papel de espesante adecuado en el monómero de polimerización y es difícil que ejerza el efecto real debido a la influencia del sistema de formulación principal. El documento CN 103554355 da a conocer un procedimiento de una etapa para la preparación de espuma de poli(met)acrilamida. El documento CN 103554355 no da a conocer la selección específica de los promotores de gelación utilizados en la presente invención.

**[0007]** La tasa de reactividad, tal como se describe anteriormente, en comparación con el sistema de ácido metacrílico/metacrilonitrilo y el sistema de ácido metacrílico/acrilonitrilo, en la formulación anterior, la tasa de reactividad de ácido metacrílico es cercana a la de metacrilonitrilo y, por lo tanto, existen muchos ácidos metacrílicos en la posición orto al metacrilonitrilo entre los polímeros resultantes. Existen grandes proporciones de grupos carboxilo y grupos nitrilo que se imidan y, por consiguiente, los polímeros obtenidos poseen buenas propiedades térmicas y mecánicas. En la última formulación existe una mayor diferencia en la tasa de reactividad entre ácido metacrílico y acrilonitrilo que da como resultado que hay menos ácido metacrílico en la posición orto al acrilonitrilo en la cadena de polímero resultante. El polímero obtenido tiene los segmentos de ácido metacrílico y los segmentos de acrilonitrilo. Las proporciones de los grupos carboxilo y los grupos nitrilo que se imidan en la cadena lateral se reducen, lo que es perjudicial para las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. En general, el ácido metacrílico reacciona primero y el acrilonitrilo es redundante con el consumo de ácido metacrílico. Se expulsará el exceso de acrilonitrilo a medida que la reacción avanza, lo que da como resultado que las proporciones de monómeros en diferentes partes de la placa prepolimerizada son diferentes y la diferencia estructural es mayor. La distancia entre ácido metacrílico y acrilonitrilo es mayor y las proporciones de los grupos carboxilo y los grupos nitrilo que se convierten en un anillo de imida se reducen, lo que da lugar a que el polímero posea propiedades térmicas y mecánicas más deficientes. Aunque la formulación que contiene metacrilonitrilo es mucho mejor que la formulación que contiene acrilonitrilo, el metacrilonitrilo es caro y tiene un rendimiento bajo en comparación con acrilonitrilo. Debido a que acrilonitrilo es barato y posee un alto rendimiento, es necesario en la técnica modificar la formulación que contiene acrilonitrilo en la técnica para obtener el polímero que posea propiedades similares a o incluso mejores que el polímero obtenido a partir de la formulación que contiene metacrilonitrilo, a la vez que se aumenta el rendimiento de costes del producto.

#### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

**[0008]** La presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de una espuma de poli(met)acrilimida mediante una gelación por alimentación en una etapa. Los monómeros funcionales utilizados en el procedimiento son ácido metacrílico y acrilonitrilo. El procedimiento de la invención se puede utilizar para preparar una espuma de poli(met)acrilimid en bloque, espuma de poli(met)acrilimida en lámina y espumas de poli(met)acrilimida funcionales con funciones, tales como retardo de llama, conductividad y ondas de absorción. Las espumas de poli(met)acrilamida obtenidas poseen características mejoradas de manera significativa, tales como densidad, temperatura de distorsión por calor, resistencia a la tracción y resistencia a la compresión. La presente invención prepara una espuma de poli(met)acrilimida uniforme y de alto rendimiento mediante un procedimiento simple que proporciona una nueva tura para la preparación de espuma de PMI.

**[0009]** El procedimiento para la preparación de una espuma de poli(met)acrilimida mediante una gelación por alimentación en una etapa comprende las siguientes etapas:

- (1) mezclar uniformemente un monómero funcional, un monómero de ajuste de la solubilidad, un agente auxiliar de dispersión, un iniciador, un agente de reticulación, un agente de nucleación, un agente espumante, una carga funcional y un promotor de la gelación (preferiblemente, mezclar uniformemente un monómero funcional, un monómero de ajuste de la solubilidad, un agente auxiliar de dispersión, un iniciador, un agente de reticulación, un agente de nucleación, un agente espumante y una carga funcional, seguido de la adición de un promotor de gelación), dispersar uniformemente y, a continuación, inyectar en un molde plano cerrado y realizar la polimerización en un baño de agua a 38-50 °C;
  - (2) reducir la temperatura de polimerización entre 2 y 10°C cuando se realiza la reacción para formar un gel uniforme, y, a continuación, eliminar continuamente el calor de la reacción para mantener la temperatura;
  - (3) aumentar gradualmente la temperatura hasta 80-120°C después de que el gel se haya convertido completamente en un sólido, para obtener una placa prepolimerizada de poli(metil)acrilimida;
  - (4) espumar la placa prepolimerizada de poli(met)acrilimida calentando a 140-230°C para obtener la espuma de poli(met)acrilimida,
- en el que el monómero funcional son monómeros acrílicos que contienen grupo carboxilo y monómeros que contienen grupo nitrilo,
- en el que el monómero de ajuste de la solubilidad es al menos uno de monómeros acrílicos de amida, monómeros acrílicos de éster, estireno y derivados de los mismos,
- en el que el promotor de gelación es (a) nanodióxido de titanio pirógeno, (b) óxido de magnesio ligero, (c) óxido de zinc ligero, (d) una mezcla de nanosílice pirógena hidrófila y óxido de magnesio ligero en cualquier proporción o (e) una mezcla de nanodióxido de titanio pirógeno y óxido de magnesio ligero en cualquier proporción,
- en el que el nanodióxido de titanio pirógeno del tipo rutilo y anatasa tiene un tamaño de partícula inferior a 100 nm; el óxido de magnesio ligero tiene un área superficial específica  $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; el óxido de zinc ligero tiene un área superficial específica de  $\geq 45 \text{ m}^2/\text{g}$ ; la nanosílice pirógena hidrófila tiene un área superficial específica de 100-400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**[0010]** El monómero funcional es monómeros acrílicos que contienen grupo carboxilo y monómeros acrílicos que

contienen grupo nitrilo. Preferiblemente, los componentes de materia prima se utilizan en partes en peso tal como se indica a continuación:

- 5 el monómero acrílico que contiene grupo carboxilo: 20-80 partes;
- el monómero acrílico que contiene grupo nitrilo: 10-90 partes;
- el monómero de ajuste de la solubilidad: 1- 30 partes;
- el promotor de gelación: 0,01-10 partes;
- el agente auxiliar de dispersión: 0,05-10 partes;
- el iniciador: 0,05- 15 partes;
- 10 el agente de reticulación: 0,1-25 partes;
- el agente de nucleación: 0,5-25 partes;
- el agente espumante: 0,5-25 partes;
- la carga funcional: 0-30 partes.

15 **[0011]** El monómero funcional incluye monómeros acrílicos que contienen grupo carboxilo y monómeros acrílicos que contienen grupo nitrilo y los monómeros acrílicos que contienen grupo carboxilo se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido metacrílico y una mezcla de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los monómeros acrílicos que contienen grupo nitrilo se seleccionan entre el grupo que consiste en acrilonitrilo y una mezcla de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

20 **[0012]** Los dos tipos de monómeros mencionados anteriormente constituyen los monómeros principales en la preparación de la espuma de poli(met)acrilimida.

25 **[0013]** Preferiblemente, se añade el ácido metacrílico en una cantidad de 20-80 partes en peso, se añade el acrilonitrilo en una cantidad de 10-90 partes en peso. Además, preferiblemente se añade el ácido metacrílico en una cantidad de 30-70 partes en peso y, preferiblemente, se añade el acrilonitrilo en una cantidad de 30-70 partes en peso.

**[0014]** Todavía más preferiblemente, se combina con la siguiente formulación:

- 30 el monómero acrílico que contiene grupo carboxilo: 40-60 partes;
- el monómero acrílico que contiene nitrilo: 40-60 partes;
- el monómero de ajuste de la solubilidad: 3-20 partes;
- el promotor de gelación: 0,01- 3 partes;
- el agente auxiliar de dispersión: 0,05-1 partes;
- el iniciador: 0,05-2 partes;
- 35 el agente de reticulación: 0,1-1 partes;
- el agente de nucleación: 0,5-3 partes;
- el agente espumante: 1-10 partes.

**[0015]** Todavía más preferiblemente, se combina con la siguiente formulación:

- 40 el monómero acrílico que contiene grupo carboxilo: 45-55 partes;
- el monómero acrílico que contiene nitrilo: 45-55 partes;
- el monómero de ajuste de la solubilidad: 4-15 partes;
- el promotor de gelación: 0,01-2 partes;
- el agente auxiliar de dispersión: 0,05-0,5 partes;
- el iniciador: 0,1-1 partes;
- 45 el agente de reticulación: 0,4-0,8 partes;
- el agente de nucleación: 1,5-3 partes;
- el agente espumante: 5-6 partes.

50 **[0016]** Lo más preferiblemente, se combina con la siguiente formulación:

- el monómero acrílico que contiene grupo carboxilo: 47 partes;
- el monómero acrílico que contiene nitrilo: 53 partes;
- el monómero de ajuste de la solubilidad: 6-15 partes;
- el promotor de gelación: 0,01-2 partes;
- 55 el agente auxiliar de dispersión: 0,08-0,3 partes;
- el iniciador: 0,28 partes;
- el agente de reticulación: 0,6 partes;
- el agente de nucleación: 2 partes;
- el agente espumante: 6 partes.

60 **[0017]** En la presente invención en el intervalo de las proporciones de monómero específicas descrito anteriormente se añaden un monómero de ajuste de la solubilidad y un promotor de gelación para generar un efecto de gel único de la presente invención. Se descubrió durante los experimentos de la presente invención que a una proporción adecuada con ácido metacrílico y acrilonitrilo como los monómeros de base, añadiendo de manera opcional ácido acrílico y metacrilonitrilo como comonómeros, se puede aumentar la solubilidad del producto en la etapa inicial de la reacción cuando se añade una cantidad pequeña de monómero de ajuste de la solubilidad y una cantidad pequeña de promotor de gelación, de tal modo que el polímero forma un gel con los monómeros. El gel bloquea los monómeros que no

reaccionan en la unidad de gel, lo que puede evitar de manera eficaz la sedimentación del polímero y la precipitación de los monómeros con tasa de reactividad baja. Se puede obtener una espuma de poli(met)acrilimida uniforme, que tiene fuerza y resistencia al calor mejoradas.

5 **[0018]** El principio fundamental de la presente invención es bloquear los comonómeros y las partículas de polímero resultantes en la unidad de gel al promover la formación de un gel en el sistema de polimerización para inhibir la sedimentación de las partículas. El polímero obtenido existe de manera más uniforme en las diferentes partes del polímero (se muestra mediante la diferencia en la densidad superior e inferior en los ejemplos). También inhibe la  
10 expulsión del acrilonitrilo que tiene una tasa de reacción baja, de tal modo que la relación de ácido metacrílico con respecto a acrilonitrilo en la cadena de polímeros se puede mantener de manera sustancial a la proporción de monómero. El grado de imidización es mucho mayor, de modo que el polímero tenga rendimientos térmicos y mecánicos más altos (se muestra mediante la temperatura de distorsión por calor, la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión en los ejemplos).

15 **[0019]** Por consiguiente, el promotor de gelación seleccionado, tal como sílice pirógena y el dispersante, juegan papeles relativamente importantes. Es necesario promover la formación de un gel en el sistema de polimerización a través de los mismos. Adicionalmente, el tamaño de partícula y la condición de dispersión de los promotores de gelación tienen una gran influencia sobre la promoción de gel. Su tamaño de partícula y la correspondencia entre el dispersante y el procedimiento de dispersión afectarán al procedimiento de promoción del gel, lo que finalmente  
20 afectará al rendimiento de polímero y la diferencia de densidad. Los inventores han llevado a cabo un gran número de cribados de los tipos de promotores de gelación, sus cantidades y proporciones y han descubierto que se puede obtener una espuma de poli(met)acrilimida uniforme, que tiene la fuerza y la resistencia al calor mejoradas, cuando se seleccionan los tipos de promotores de gelación, las cantidades y las proporciones que se muestran en la presente invención. Cuando se seleccionan otros tipos de promotores, cantidades y proporciones, no serían de manera general  
25 satisfactorios en términos de uniformidad, fuerza y resistencia al calor.

**[0020]** Preferiblemente, en la etapa (1), la reacción se lleva a cabo en un baño de agua a 38-50°C durante 2-20 horas para formar un gel uniforme. Más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un baño de agua a 50°C durante 8-  
30 10 horas.

**[0021]** Preferiblemente, en la etapa (2), la temperatura se mantiene continuamente durante 5-100 horas hasta que el sistema de polimerización se convierte completamente en sólido. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene durante 30~40 horas después de reducirse en 5-8°C.

35 **[0022]** Preferiblemente, en la etapa (3), el procedimiento del aumento gradual de temperatura es tal como se indica a continuación: se empieza desde 50°C, se eleva la temperatura una vez cada 15-36 horas en 10~25°C cada vez y, finalmente, se mantiene la temperatura a 100~120°C durante 1~15 horas. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene finalmente a 100°C durante 1~15 horas. El aumento gradual de temperatura puede aumentar adicionalmente la tasa de conversión de monómeros y optimizar el rendimiento del material.

40 **[0023]** El monómero de ajuste de la solubilidad significa un monómero que puede participar en la copolimerización, mejorar la solubilidad del producto inicial en sus monómeros correspondientes y hacer que el polímero forme un "sol" para completar la transformación de gelación. El monómero de ajuste de la solubilidad es como mínimo uno de monómeros acrílicos de amida, monómeros acrílicos de éster, estireno y derivados de los mismos.

45 **[0024]** Más preferiblemente, los monómeros acrílicos de amida son acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida o una mezcla de cualquiera de ellos en cualquier proporción. Los monómeros acrílicos de éster son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo o una mezcla de cualquiera de ellos  
50 en cualquier proporción.

**[0025]** El promotor de gelación es (a) nanodióxido de titanio pirógeno, (b) óxido de magnesio ligero, (c) óxido de zinc ligero, (d) una mezcla de nano sílice pirógena hidrófila o (e) una mezcla de nanodióxido de titanio pirógeno y óxido de  
55 magnesio ligero en cualquier proporción, en el que el nanodióxido de titanio pirógeno del tipo rutilo y anatasa tiene un tamaño de partícula inferior a 100 nm; el óxido de magnesio ligero tiene un área superficial específica  $\geq 50$  m<sup>2</sup>/g; el óxido de zinc ligero tiene un área superficial específica  $\geq 45$  m<sup>2</sup>/g; la nano sílice pirógena hidrófila tiene un área superficial específica de 100-400 m<sup>2</sup>/g. Los promotores de gelación están todos disponibles comercialmente.

60 **[0026]** El promotor de gelación se refiere a una carga sólido soluble, ligeramente soluble o poco soluble en un monómero. La carga se dispersa en un monómero para formar un coloide uniforme o una partícula pequeña de tamaño de nanómetro. La carga ayuda a transformar de manera uniforme el "sol" de polímero en un gel y evita la aglomeración de polímeros como un agente de nucleación heterogéneo del "sol" de polímero. Se añade el promotor de gelación en una cantidad pequeña, pero juega un papel importante en la presente invención.

65 **[0027]** El tamaño de partícula, el área superficial específica y las propiedades de la superficie del promotor de gelación

tienen una gran influencia sobre el gel y debería estar bajo estricto control. Las opciones disponibles del promotor de gelación son: la nanosílice pirógena hidrófila que tiene un área superficial específica de 100-400 m<sup>2</sup>/g, un área superficial específica de 280-400 m<sup>2</sup>/g; nanonegro de carbón pirógeno que tiene un área superficial específica de 200-600 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente un área superficial específica de 300-500 m<sup>2</sup>/g; nanodióxido de titanio pirógeno, del tipo rutilo y tipo anatasa, preferiblemente del tipo anatasa, que tiene un tamaño de partícula inferior a 100 nm; óxido de magnesio ligero que tiene un área superficial específica  $\geq 50$  m<sup>2</sup>/g; óxido de zinc ligero que tiene un área superficial específica  $\geq 45$  m<sup>2</sup>/g. Los componentes anteriores se pueden utilizar por sí solos o mezclados en cualquier proporción, a excepción del nanonegro de carbón pirógeno que debería utilizarse por separado. En lo que se refiere al nanodióxido de titanio pirógeno y similares, son difíciles de disolver en el sistema. Para facilitar la dispersión, se puede añadir de manera selectiva un agente auxiliar de dispersión mediante medios de ultrasonido, emulsificación por cizallamiento, molienda de bolas, molienda de arena.

**[0028]** Más preferiblemente, el promotor de gelación se selecciona entre el grupo que consiste en sílice pirógena AEROSIL 200, nanodióxido de titanio pirógeno P2, óxido de zinc ligero o una mezcla de sílice pirógena AEROSIL 380 y óxido de magnesio activo, preferiblemente una mezcla de óxido de magnesio y nanodióxido de titanio. Preferiblemente, la relación en peso de óxido de magnesio con respecto a dióxido de titanio es de 3:1 a 1:1, preferiblemente 2:1.

**[0029]** El agente auxiliar de dispersión se añade para aumentar la dispersabilidad del promotor de gelación y esto ayuda a obtener un gel con una cantidad más pequeña del promotor de gelación. El agente auxiliar de dispersión incluye un éster de fosfato, un poliuretano, un poliol orgánico, una poliamina orgánica, poliacrilato. Las opciones disponibles del agente auxiliar de dispersión incluyen: Disperbyk 140/142/170/185/2050/2150, etc., preferiblemente Disperbyk 142, Disperbyk 170, Disperbyk 2050. La cantidad de adición del agente auxiliar de dispersión es normalmente del 5-100% del promotor de gelación, preferiblemente 35%-80% del promotor de gelación, más preferiblemente 45%-65% del promotor de gelación. Preferiblemente, la combinación del promotor de gelación y el agente auxiliar de dispersión es la combinación de sílice pirógena AEROSIL 200 y Disperbyk 2050, la combinación de nanodióxido de titanio pirógeno P25 y Disperbyk 142, la combinación de óxido de zinc ligero y Disperbyk 142 y la combinación de óxido de magnesio activo y Disperbyk 170. Mediante estas combinaciones se puede obtener la mejor espuma de poli(met)acrilimida.

**[0030]** El iniciador incluye iniciadores azo, tales como azobisisobutironitrilo, azobisisoheptanonitrilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, 2,2-azobis(iso-2,4-dimetilvaleronitrilo); iniciadores de peroxígeno, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peroctoato de terc-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-terc-butilo y una mezcla de los mismos mezclados en cualquier proporción. Se puede ajustar de manera flexible la cantidad del iniciador de acuerdo con la temperatura de reacción y la cantidad de la reacción, la eliminación de calor del sistema de reacción. La cantidad del iniciador es preferiblemente de 0,05-8 partes.

**[0031]** El agente de reticulación incluye los compuestos que contienen dos o más grupos que pueden participar en la copolimerización con radicales del sistema mencionado anteriormente, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, isocianurato de trialilo, bismaleimida, dimetacrilato de etilenglicol y similares; también incluye los (met)acrilatos de metales alcalinotérreos y zinc que pueden aumentar la resistencia del polímero a través de los enlaces iónicos divalentes, tales como acrilato de magnesio, metacrilato de magnesio, acrilato de zinc, metacrilato de zinc. Se puede obtener el (met)acrilato haciendo reaccionar un óxido de metal correspondiente con un ácido carboxílico correspondiente.

**[0032]** El agente de nucleación incluye carbonamida, formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida.

**[0033]** El agente espumante incluye formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, pentanol, isopentanol, n-hexanol, agua y una mezcla de los mismos en cualquier proporción.

**[0034]** La carga funcional incluye una carga funcional convencional utilizada en la modificación de las propiedades, tales como retardo de llama u ondas de absorción.

**[0035]** El procedimiento para la preparación de la presente invención incluye las siguientes etapas:

(1) formación de un "sol" de polímero;

**[0036]** Los componentes mencionados anteriormente diferentes al promotor de gelación se mezclan y se disuelven de manera uniforme y, a continuación, se añade un promotor de gelación. Cuando se añade el aditivo insoluble, se forma una solución/suspensión uniforme y estable con agitación o con la ayuda con ultrasonidos, emulsificación por cizallamiento, molienda de bolas, molienda de arena, etc. Los materiales se inyectan en un molde plano cerrado para empezar la polimerización en un baño de agua a una temperatura de polimerización de 38-50 °C. Después de que el iniciador empiece a descomponerse, experimentará primero un periodo de inducción de 1-10 horas, después del cual empieza la polimerización y se forma el polímero, y se disuelve en el monómero para formar un "sol".

(2) transición de gelación del sistema de polímeros;

**[0037]** Cuando la concentración de "sol" de polímero supera un valor crítico, tiene lugar la transición de gelación bajo la acción de un promotor de gelación. La característica destacable es que el sistema de polimerización se vuelve turbio; la fluidez se reduce drásticamente; la conductividad térmica se reduce enormemente; de manera macroscópica, el sistema tiene un aspecto similar a un gel uniforme; de manera microscópica, las cadenas de polímeros se entrecruzan entre sí para formar una red tridimensional, es decir, la estructura donde la difusión del monómero está limitada. En ese momento, la temperatura de polimerización se disminuye entre 2 y 10 °C para asegurar que el calor de la reacción se puede eliminar de manera continua.

**[0038]** Es decir, la reacción se lleva a cabo a 38-50 °C durante 2-20 horas. Después de la transición de gelación del polímero, se reduce la temperatura de polimerización entre 2 y 10 °C y la temperatura se mantiene durante un periodo de 5 a 100 horas hasta que el sistema de polimerización se convierta completamente en un sólido.

(3) envejecimiento de geles de polímeros;

**[0039]** Después de la formación del gel de polímero, el monómero continúa polimerizándose en la unidad de gel, la red de gel se va apretando de manera constante y el volumen de gel sigue disminuyendo. En la etapa se aplica un aumento gradual de la temperatura. La temperatura aumenta de manera gradual hasta 80-120°C en un periodo de 5-100 horas para obtener una placa polimerizada de poli(metil)acrilimida. La placa prepolymerizada de poli(met)acrilimida se convirtió en espuma con calor a 140-230°C para obtener una espuma de poli(met)acrilimida.

**[0040]** La presente invención da conocer también una espuma de poli(met)acrilimida preparada tal como se describe en el procedimiento mencionado anteriormente.

**[0041]** La espuma de poli(met)acrilimida preparada según la invención posee propiedades mejoradas de manera significativa, tales como densidad de espuma, la temperatura de distorsión por calor, la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión.

**[0042]** Las ventajas de la presente invención: dado que el metacrilonitrilo es reemplazado por acrilonitrilo en la formulación y el procedimiento de fabricación es simple, el coste del material se reduce drásticamente y el valor de mercado es alto. Al mismo tiempo, la invención supera el problema de falta de uniformidad debido a la diferencia en las relaciones de reactividad de acrilonitrilo y ácido metacrílico durante la copolymerización de acrilonitrilo-ácido metacrílico. Las espumas preparadas según el procedimiento cumplen con los requisitos estrictos de materiales compuestos de alto rendimiento para las espumas con materiales núcleo de espuma resistente a altas temperaturas.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

##### Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

**[0043]** Se mezclaron 52 partes en peso de ácido metacrílico, 48 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de acrilamida, 1 parte en peso de sílice pirógena AEROSIL 200, 0,1 partes en peso de agente auxiliar de dispersión Disperbyk 2050, 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, 0,5 partes en peso de azobisisobutironitrilo, 2 partes en peso de formamida, 5 partes en peso de isopropanol y 0,6 partes en peso de metacrilato de magnesio.

**[0044]** La solución homogénea anterior se transfirió a un molde plano que consistía en dos tiras planas de vidrio y de sellado y se llevaron a cabo los siguientes procedimientos bajo la protección con nitrógeno: 50°C/10 h, 45°C/30 h, 60~90°C/58 h (la temperatura se elevó una vez cada 15-36 horas, entre 10 y 25°C cada vez) y 100°C/1 hora para obtener un material en placa de prepolímero de polimetacrilimida.

**[0045]** El material en placa de prepolímero anterior se convirtió en espuma a 160°C/1 h, 200°C/2 h para obtener un material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida.

**[0046]** El material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida anterior se sometió a troquelado para obtener un material de espuma de polimetacrilimida.

##### Ejemplo 2

**[0047]** Se mezclaron 50 partes en peso de ácido metacrílico, 50 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de acrilamida, 1 parte en peso de nanodióxido de titanio pirógeno P25, 0,2 partes en peso de agente auxiliar de dispersión Disperbyk 142, 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, 0,5 partes en peso de azobisisobutironitrilo, 2 partes en peso de formamida, 5 partes en peso de alcohol isopropílico y 0,6 partes en peso de metacrilato de magnesio.

**[0048]** La solución homogénea anterior se transfirió a un molde plano que consistía en dos tiras planas de vidrio y de sellado y se llevaron a cabo los siguientes procedimientos bajo la protección con nitrógeno: 50 °C/10 horas, 45°C/30 horas, 60~90°C/58 horas, 100°C/1 hora para obtener un material en placa de prepolímero de polimetacrilimida.

[0049] El material en placa de prepolímero anterior se convirtió en espuma a 160°C/1 hora, 200°C/3 horas para obtener un material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida.

5 [0050] El material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida anterior se sometió a troquelado para obtener un material de espuma de polimetacrilimida.

Ejemplo 3

10 [0051] Se mezclaron de manera uniforme 49 partes en peso de ácido metacrílico, 51 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de metacrilonitrilo, 2 parte en peso de acrilamida, 0,7 partes en peso de óxido de zinc ligero, 0,1 partes en peso de agente auxiliar de dispersión Disperbyk 142, 0,2 partes en peso de peroxipivalato de terc-butilo, 0,15 partes en peso de azobisisobutironitrilo, 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, 2 partes en peso de carboxamida, 5 partes en peso de isopropanol y 0,6 partes en peso de metacrilato de magnesio.

15 [0052] La solución homogénea anterior se transfirió a un molde plano que consistía en dos tiras planas de vidrio y de sellado y se llevaron a cabo los siguientes procedimientos bajo la protección con nitrógeno: 50 °C/8 horas, 45°C/35 horas, 50~90°C/60 horas, 100°C/1 hora para obtener un material en placa de prepolímero de polimetacrilimida.

20 [0053] El material en placa anterior se convirtió en espuma a 160°C/ 1 hora, 205°C/ 3 horas para obtener un material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida.

[0054] El material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida anterior se sometió a troquelado para obtener un material de espuma de polimetacrilimida.

25 Ejemplo 4

30 [0055] Se mezclaron de manera uniforme 47 partes en peso de ácido metacrílico, 53 partes en peso de acrilonitrilo, 5 partes en peso de metacrilato de metilo, 0,6 partes en peso de sílice pirógena AEROSIL 380, 1 parte en peso de óxido de magnesio activado, 0,08 partes en peso de agente auxiliar de dispersión Disperbyk 170, 0,03 partes en peso de peroxipivalato de terc-butilo, 0,25 partes en peso de azobisisobutironitrilo, 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo, 2 partes en peso formamida, 6 partes en peso de isopropanol y 0,6 partes en peso de metacrilato de magnesio.

35 [0056] La solución homogénea anterior se transfirió a un molde plano que consistía en dos tiras planas de vidrio y de sellado y se llevaron a cabo los siguientes procedimientos bajo la protección con nitrógeno: 50 °C/8 horas, 43°C/40 horas, 50~90°C/58 horas, 100°C/1 hora para obtener un material en placa de prepolímero de polimetacrilimida.

40 [0057] El material en placa anterior se convirtió en espuma a 160°C/1 hora, 208°C/3 horas para obtener un material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida.

[0058] El material blanco en placa de espuma de polimetacrilimida anterior se sometió a troquelado para obtener un material de espuma de polimetacrilimida.

Ejemplo 5

45 [0059] Este ejemplo fue el mismo que el Ejemplo 1, a excepción de que 1 parte en peso de sílice pirógena AEROSIL 200 se reemplazó por 0,5 partes en peso de óxido de magnesio/0,5 partes en peso de nanodióxido de titanio.

Ejemplo 6

50 [0060] Este ejemplo fue el mismo que el Ejemplo 1, a excepción de que 1 parte en peso de sílice pirógena AEROSIL 200 se reemplazó por 0,75 partes en peso de óxido de magnesio/0,25 partes en peso de nanodióxido de titanio.

Ejemplo comparativo 1

55 [0061] Se mezclaron de manera uniforme 50 partes en peso de ácido metacrílico, 50 partes en peso de acrilonitrilo, 0,6 partes en peso de peróxido de benzoilo, 0,4 partes en peso de azobisisobutironitrilo, 2 partes en peso de formamida, 5 partes en peso de isopropanol y 0,6 partes en peso de metacrilato de magnesio.

60 [0062] La solución homogénea anterior se transfirió a un molde plano que consistía en dos tiras planas de vidrio y sellado, y se llevó a cabo el siguiente procedimiento para la polimerización bajo la protección con nitrógeno: 50°C/30 horas, 60~90°C/50 horas, 100°C/1 hora para obtener un material en placa de prepolímero de polimetacrilimida.

65 [0063] El material en placa anterior se convirtió en espuma a 160°C/ 1 hora, 200°C/ 2 horas para obtener una placa de espuma de polimetacrilimida.

Ejemplo comparativo 2

[0064] El presente ejemplo comparativo fue el mismo que el Ejemplo 1, a excepción de que no se utilizó sílice pirógena AEROSIL 200.

Ejemplo comparativo 3

[0065] Este ejemplo comparativo fue el mismo que el Ejemplo 1, a excepción de que 48 partes en peso de acrilonitrilo se reemplazaron por 61 partes en peso de metacrilonitrilo y no se utilizó sílice pirógena AEROSIL 200.

[0066] La Tabla 1 a continuación enumera la densidad promedio, la diferencia de densidad superior e inferior, la temperatura de distorsión por calor, la resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión de las placas de espuma en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Tabla 1

|                       | Densidad promedio kg/m <sup>3</sup> | Diferencia de densidad superior e inferior kg/m <sup>3</sup> | Temperatura de distorsión por calor | Resistencia a la tracción MPa |     | Resistencia a la compresión MPa |     |
|-----------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
|                       |                                     |  |                                     | mín                           | máx | mín                             | máx |
| Ejemplo 1             | 58                                  | 6  | 195                                 | 1,4                           | 1,9 | 1,0                             | 1,4 |
| Ejemplo 2             | 52                                  | 5  | 200                                 | 1,3                           | 1,6 | 0,9                             | 1,1 |
| Ejemplo 3             | 57                                  | 5  | 205                                 | 1,5                           | 1,9 | 1,0                             | 1,3 |
| Ejemplo 4             | 67                                  | 3  | 208                                 | 1,9                           | 2,2 | 1,4                             | 1,7 |
| Ejemplo 5             | 68                                  | 3  | 210                                 | 1,8                           | 2,2 | 1,5                             | 1,6 |
| Ejemplo 6             | 70                                  | 2  | 213                                 | 2,1                           | 2,4 | 1,6                             | 1,9 |
| Ejemplo comparativo 1 | 62                                  | 21   | 186                                 | 0,6                           | 1,5 | 0,3                             | 1,4 |
| Ejemplo comparativo 2 | 50                                  | 19   | 185                                 | 0,5                           | 0,8 | 0,3                             | 0,5 |
| Ejemplo comparativo 3 | 55                                  | 8  | 190                                 | 1,1                           | 1,5 | 0,8                             | 1,1 |

[0067] Como se muestra en la Tabla 1 anterior, basándose en la comparación del Ejemplo 1, Ejemplo 5, Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 2, en las mismas condiciones, cuando se usaron ácido metacrílico y acrilonitrilo en las materias primas de reacción, la placa de espuma obtenida usando un promotor de gelación tenía una densidad promedio más alta, una densidad más uniforme y una temperatura de distorsión por calor más alta, en comparación con la placa de espuma obtenida sin usar el promotor de gelación. La resistencia a la tracción y la resistencia a la compresión en su conjunto fueron superiores a las de aquellas que no utilizaron el promotor de gelación.

[0068] Basado en la comparación del Ejemplo 1/Ejemplo 5, Ejemplo 6, Ejemplo Comparativo 2 y Ejemplo Comparativo 3, en las mismas condiciones, cuando se usó la misma cantidad molar de acrilonitrilo y metacrilonitrilo sin la adición de un promotor de gelación, la placa de espuma obtenida usando metacrilonitrilo como materia prima de reacción tenía una uniformidad de densidad, resistencia a la tracción global y resistencia a la compresión notablemente excelentes en comparación con la placa de espuma obtenida usando acrilonitrilo como materia prima de reacción. Cuando se usó acrilonitrilo como materia prima de reacción en combinación con un promotor de gelación, la densidad promedio, la uniformidad de la densidad, la temperatura de distorsión por calor, la resistencia a la tracción global y la resistencia a la compresión de la placa de espuma resultante mejoraron enormemente. La placa de espuma tenía una uniformidad de densidad, resistencia a la tracción global, resistencia a la compresión y similares sustancialmente iguales o incluso más excelentes, en comparación con la placa de espuma obtenida cuando se usa metacrilonitrilo como materia prima de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una espuma de poli(met)acrilimida mediante una gelación de alimentación en una etapa, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (1) mezclar uniformemente un monómero funcional, un monómero de ajuste de la solubilidad, un agente auxiliar de dispersión, un iniciador, un agente de reticulación, un agente de nucleación, un agente espumante y una carga funcional, seguido de la adición de un promotor de gelación, dispersar uniformemente y, a continuación, inyectar en un molde plano cerrado y realizar la polimerización en un baño de agua a 38-50 °C;
- 10 (2) reducir la temperatura de polimerización entre 2 y 10°C cuando se realiza la reacción para formar un gel uniforme, y, a continuación, eliminar continuamente el calor de la reacción para mantener la temperatura;
- (3) aumentar gradualmente la temperatura hasta 100-120°C después de que el gel se haya convertido completamente en un sólido, para obtener una placa prepolimerizada de poli(metil)acrilimida;
- 15 (4) espumar la placa prepolimerizada de poli(met)acrilimida calentando a 140-230°C para obtener la espuma de poli(met)acrilimida,
- en el que el monómero funcional son monómeros acrílicos que contienen grupo carboxilo y monómeros que contienen grupo nitrilo,
- en el que el monómero de ajuste de la solubilidad es al menos uno de monómeros acrílicos de amida, monómeros acrílicos de éster, estireno y derivados de los mismos,
- 20 en el que el promotor de gelación es (a) nanodióxido de titanio pirógeno, (b) óxido de magnesio ligero, (c) óxido de zinc ligero, (d) una mezcla de nanosílice pirógena hidrófila y óxido de magnesio ligero en cualquier proporción o (e) una mezcla de nanodióxido de titanio pirógeno y óxido de magnesio ligero en cualquier proporción,
- en el que el nanodióxido de titanio pirógeno del tipo rutilo y anatasa tiene un tamaño de partícula inferior a 100 nm; el óxido de magnesio ligero tiene un área superficial específica  $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; el óxido de zinc ligero tiene un área superficial específica de  $\geq 45 \text{ m}^2/\text{g}$ ; la nanosílice pirógena hidrófila tiene un área superficial específica de 100-400  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 25
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (1), la reacción se lleva a cabo en un baño de agua a 38-50°C durante 2-20 horas para formar el gel uniforme.
- 30
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (2), la temperatura se mantiene continuamente durante 5 a 100 horas hasta que un sistema de polimerización se convierte completamente en un sólido.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que los monómeros acrílicos de amida son acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida o una mezcla de cualquiera de ellos en cualquier proporción; los monómeros acrílicos de éster son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo o una mezcla de cualquiera de ellos en cualquier proporción.
- 35
5. Espuma de poli(met)acrilimida preparada mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40