

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 245**

51 Int. Cl.:

B29B 9/06 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)
B29C 48/00 (2009.01)
B29C 48/02 (2009.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)
B01J 2/20 (2006.01)
B29K 479/00 (2006.01)
B29K 481/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2021** **PCT/EP2021/069689**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2022** **WO22037857**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2021** **E 21740108 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4200111**

54 Título: **Fabricación de granulados a base de polímeros de alta temperatura por medio de granulación subacuática a temperatura del agua elevada**

30 Prioridad:

18.08.2020 EP 20191446

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

TRASSL, CHRISTIAN;
NIEPERT, MELANIE;
HOPF, FLORIAN;
HOLLEYN, DENIS y
GANGLAUF, MONA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 997 245 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

Fabricación de granulados a base de polímeros de alta temperatura por medio de granulación subacuática a temperatura del agua elevada

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas a partir de al menos un polímero con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al menos 180 °C a partir de una composición de polimerizado por medio de granulación subacuática.

Estado de la técnica

Según el estado de la técnica, los plásticos técnicos pueden procesarse sólo por medio de granulación de filamentos debido a sus elevadas temperaturas de procesamiento. Los cuerpos granulados cilíndricos conservados en la parte superior presentan bordes afilados. Durante el transporte y el procesamiento posterior, estos bordes afilados provocan un aumento de la formación de polvo y partículas finas, lo que requiere medidas de seguridad laboral adecuadas. Además, la calidad del granulado se reduce, ya que pueden producirse daños en la superficie del granulado, como microfisuras.

Con la granulación subacuática descrita en el documento WO2005/056653 se solucionan parcialmente estos problemas. Sin embargo, los granulados procedentes de este procedimiento presentan una elevada proporción de defectos en la superficie (abolladuras), parcialmente incluso defectos en el interior del granulado (vacuolas).

A continuación se utilizan complejos procedimientos de clasificación para separar el granulado de baja calidad. Los documentos EP3377288 y EP2361174 describen procedimientos para la producción de un granulado de plástico por medio de granulación subacuática en una cámara de proceso, en la que el líquido de proceso presenta una temperatura superior a 120 °C a una presión de proceso de al menos 200 kPa. Sin embargo, la calidad de los granulados de plástico no es suficiente para muchas aplicaciones.

En principio, existen varios procedimientos para producir espumas de partículas.

El documento WO2019/038213 describe un procedimiento con el que una composición constituida por del 80 al 99,5 % en peso de PEI, del 0,5 al 10 % en peso de agente expansor y del 0 al 10 % en peso de aditivos se procesa para dar un granulado espumado o espumable por medio de una prensa extrusora con placa perforada. A este respecto, las temperaturas entre la zona de alimentación y la punta del tornillo se encuentran preferentemente en un intervalo entre 320 y 400 °C. Además, generalmente no se encuentra ninguna temperatura uniforme a lo largo de esta distancia, sino más bien, por ejemplo, un gradiente con temperatura creciente en la dirección de transporte de la masa fundida polimérica. La temperatura de la placa perforada se encuentra a este respecto entre 250 y 350 °C y la temperatura de la masa en la salida a través de la placa perforada se encuentra entre 230 y 360 °C. En la prensa extrusora se realiza a este respecto por regla general la carga con el agente expansor. A continuación, el granulado se espuma en la salida de la placa perforada, siempre que la presión en la granulación subacuática sea más baja que la fuerza de expansión del agente expansor. A continuación, el granulado expandido se procesa posteriormente de manera preferente para dar una pieza moldeada de espuma de partículas. Dado que estas perlas de espuma habitualmente presentan una densidad muy baja, el procedimiento mencionado repercute negativamente sobre todo en términos de transporte económico. Además, las espumas de partículas expandidas siempre deben comprimirse durante el procesamiento para dar piezas moldeadas para evitar defectos y cavidades, lo que inevitablemente conduce a un aumento de la densidad y, por tanto, una reducción del potencial de construcción ligera.

En el documento WO 2019/025245 se describe un procedimiento para la producción de granulados expansibles que contienen agente expansor a base de termoplásticos de alta temperatura. A este respecto se genera una masa fundida polimérica mediante la fusión de un polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 180 °C y mezclado con al menos un agente de nucleación en una prensa extrusora a temperaturas entre 300 °C y 350 °C. Tras la adición del agente expansor a la masa fundida polimérica, ésta se enfría hasta temperaturas entre 180 °C y 250 °C, se transporta a través de una placa perforada y se granula en un granulador subacuático con una temperatura del agua entre 75 °C y 99 °C.

La temperatura de la boquilla necesaria es muy elevada en relación con la temperatura del agua habitual, que es inferior a 100 °C. Esto provoca un efecto de enfriamiento de la boquilla y, por tanto, el riesgo de que la masa fundida polimérica se congele en la boquilla, especialmente al iniciar el proceso.

En el artículo "Brillianten aus dem Reaktor", de Gloeckner y Müller, publicado en Kunststoffe, 2, 2016, se describe un nuevo procedimiento que debe impedir la congelación de la masa fundida polimérica en la boquilla de la prensa extrusora. En el artículo se mencionan diversos plásticos. Sin embargo, no se aborda la producción de espumas de partículas, en particular a partir de masas fundidas poliméricas cargadas con agentes expansores.

Objetivo

5 El objetivo de la presente invención era proporcionar un nuevo procedimiento de granulación para espumas de partículas a alta temperatura con respecto al estado de la técnica.

Solución

10 El objetivo se soluciona mediante la facilitación de un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción de espumas (rígidas) de partículas por medio de una granulación subacuática a partir de una composición de polimerizado con al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 (publicación: 2014-07) de al menos 180 °C, en donde la masa fundida polimérica de la prensa extrusora

15 a) se transporta en un primer circuito de agua presurizado, en donde la presión se encuentra en el intervalo de 20 a 3000 kPa y la temperatura del agua en el circuito de agua se encuentra en el intervalo de 105 °C a 180 °C, y

b) se granula,

20 caracterizado por que

c) el granulado se alimenta a un segundo circuito de agua, que presenta una temperatura inferior a 100 °C y se hace funcionar

25 1) sin presión o

2) con una presión en el intervalo de 20 a 3000 kPa.

30 De acuerdo con la invención, la composición de polimerizado se introduce en un granulador subacuático en la salida de la prensa extrusora.

35 A este respecto, este granulador subacuático está diseñado con respecto a una combinación de temperatura y presión de manera que exista un sistema cerrado. De acuerdo con la invención, la temperatura del primer circuito de agua asciende a de 100 °C a 200 °C. Mediante este procedimiento se minimiza la gran diferencia de temperatura entre la masa fundida polimérica y la temperatura del agua de proceso del granulador subacuático. Por consiguiente, puede impedirse el riesgo de congelación de la masa fundida polimérica en la boquilla, descrito en el estado de la técnica.

40 En procedimientos convencionales, la masa fundida polimérica se alimenta desde la prensa extrusora a una granulación subacuática, que se hace funcionar a una temperatura del agua por debajo de 100 °C. Esto conduce a un enfriamiento brusco del granulado. Por lo tanto, los granos del granulado forman abolladuras en la superficie del granulado o vacuolas.

45 Sorprendentemente, se encontró que la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención conduce a que el aumento del nivel de temperatura en el primer circuito de agua conduce a que pueda impedirse la formación de abolladuras o vacuolas.

50 De acuerdo con la invención, el primer circuito de agua presurizado se hace funcionar a una presión en el intervalo de 20 y 3000 kPa, preferentemente en de 500 y 3000 kPa, de manera especialmente preferente en de 300 y 1000 kPa. La temperatura del agua en el primer circuito de agua se encuentra en de 105 °C a 180 °C, preferentemente en de 115 °C a 180 °C.

55 El sistema cerrado de circuito de agua bajo presión permite trabajar a temperaturas del agua más elevadas, al tiempo que reduce la exposición del operario a los vapores de agua caliente.

La granulación se realiza en el primer circuito de agua. Por consiguiente, se impiden los inconvenientes de formación de polvo y reducción de la calidad del granulado debidos al rayado y a los bordes afilados, mencionados en el estado de la técnica.

60 De acuerdo con la invención, el granulado obtenido se alimenta a un segundo circuito de agua, que presenta una temperatura inferior a 100 °C y se hace funcionar sin presión, como alternativa con una presión de 20 a 3000 kPa.

65 Si el segundo circuito de agua se hace funcionar de acuerdo con la etapa de procedimiento c) 2) bajo presión, se reduce el nivel de presión hasta la presión ambiente antes de separar el granulado del agua de proceso. El granulado obtenido puede alimentarse a un secado.

El secado puede realizarse con secadores convencionales. Por ejemplo, son adecuados para este fin secadores centrífugos, secadores de aire circulante, secadores de aire comprimido, secadores de impacto, secadores de cinta, secadores de adsorción, tambores giratorios con calentamiento por infrarrojos o secadores con tamices moleculares.

Una variante de procedimiento alternativa no de acuerdo con la invención prevé que, tras las etapas de procedimiento a) y b), el granulado obtenido se descargue directamente del primer circuito solicitado con presión y se alimente a un secado. Esto es en particular de interés si el granulado obtenido debe tratarse posteriormente a un nivel de temperatura más elevado.

En otra variante de la forma de realización de acuerdo con la invención, una composición de polimerizado cargada con agente expansor puede procesarse por medio de una prensa extrusora.

En esta variante, la composición de polimerizado se introduce en el granulador subacuático de acuerdo con la invención en la salida de la prensa extrusora.

A este respecto, esto se diseña con respecto a una combinación de temperatura y presión de tal manera que se impida la formación de espuma, por ejemplo, encontrándose la temperatura en la etapa a) al menos 5 °C por debajo de T_g de la masa fundida polimérica cargado con agente expansor. Mediante este procedimiento se obtiene un granulado cargado con agente expansor, que posteriormente puede espumarse hasta alcanzar la densidad deseada añadiendo más energía y/o puede procesarse posteriormente para dar una pieza de trabajo de espuma de partículas con moldeo opcional.

La presión existente en el primer circuito de agua, también designada como contrapresión, impide que el agente expansor ebulle e impide, por tanto, que los granulados se espumen.

Los agentes expansores adecuados para este procedimiento se seleccionan del grupo que consiste en compuestos orgánicos volátiles con un punto de ebullición a presión normal inferior a la temperatura de transición vítrea del material base, agentes expansores inorgánicos, agentes expansores que pueden descomponerse térmicamente y mezclas de los mencionados anteriormente.

Preferentemente, el compuesto orgánico volátil con un punto de ebullición a presión normal inferior a la temperatura de transición vítrea del material de base y que se encuentra fluido a temperatura normal (es decir, 25 °C, 101,3 kPa), se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos no halogenados, cetonas, alcoholes, hidrocarburos halogenados y mezclas de los mencionados anteriormente.

Preferentemente, la cetona se selecciona de acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, ciclononanona, alcohol de diacetona y mezclas de los mencionados anteriormente. Más preferentemente, la cetona se selecciona de acetona, metiletilcetona y mezclas de las mencionadas anteriormente.

Los polímeros adecuados con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al menos 180 °C se seleccionan del grupo de polisulfonas o poliimidas, en particular polietersulfona (PESU), polifenilsulfona (PPSU), polisulfona (PSU), polietirimida (PEI), poliimidas termoplásticas y mezclas de las mismas. También son adecuadas las espumas de partículas basadas en una mezcla de PEI y polieteretercetona (PEEK).

Las temperaturas de transición vítrea indicadas se miden de acuerdo con la invención por medio de DSC (Differential Scanning Calorimetry), a menos que se especifique lo contrario. El experto sabe que la DSC sólo es suficientemente significativa si, después de un primer ciclo de calentamiento hasta una temperatura que se encuentre como mínimo 25 °C por encima de la temperatura de transición vítrea o de fusión más alta, a este respecto sin embargo al menos 20 °C por debajo de la temperatura de descomposición más baja de un material, la muestra de material se mantiene a esta temperatura durante al menos 2 min. A continuación, se enfría de nuevo hasta una temperatura que se encuentre al menos 20 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea o de fusión más baja a determinar, en donde la velocidad de enfriamiento debía ascender como máximo a 20 °C / min, preferentemente como máximo a 10 °C / min. Tras un tiempo de espera adicional de algunos minutos, se realiza entonces la medición propiamente dicha, en la que la muestra se calienta hasta al menos 20 °C por encima de la temperatura de fusión o de transición vítrea más alta a una velocidad de calentamiento que por regla general 10 °C / min o inferior.

En otra variante de procedimiento de acuerdo con la invención para producir una espuma de partículas, se procesa una composición de polimerizado correspondiente que contiene un agente de nucleación. Este agente de nucleación opcional se selecciona preferentemente del grupo que consiste en talco, grafito, negro de humo, dióxido de titanio y mezclas de los mencionados anteriormente. El agente de nucleación opcional mejora ventajosamente la morfología celular.

La composición de polimerizado contiene del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso de agente de nucleación, con respecto a la masa total.

Los granulados producidos de acuerdo con la invención se procesan posteriormente para dar espumas (rígidas) de partículas.

5 En este contexto, se entiende por espumas (rígidas) de partículas las espumas, espumas rígidas, espumas de partículas y espumas rígidas de partículas que se producen a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea de al menos 180 °C según la norma ISO 11357-2.

10 Debido a la mejora de la calidad de los granulados, en particular a la minimización de los defectos en el granulado o en la superficie de los granulados, se obtienen espumas (rígidas) de partículas con una distribución de tamaño de poro especialmente uniforme.

15 Las espumas (rígidas) de partículas producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención a partir de al menos un polímero con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al menos 180 °C se utilizan en la construcción de naves espaciales o aeronaves, la construcción naval, construcción de vehículos ferroviarios o la construcción de vehículos, en particular en electromovilidad, en su exterior. Además, con estas espumas (rígidas) de partículas pueden producirse materiales compuestos que también pueden emplearse en estas aplicaciones. Las espumas (rígidas) de partículas constituidas por al menos un polímero con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al menos 180 °C son además especialmente adecuadas para su instalación en el exterior de una aeronave. A este respecto, exterior significa no sólo como relleno en la piel exterior de una aeronave, sino en particular también en el morro de una aeronave, en la zona de la cola, en las alas, en las puertas exteriores, en los timones o en las palas de los rotores. En particular, debido a su baja inflamabilidad, las espumas (rígidas) de partículas o bien materiales compuestos producidos de acuerdo con la invención también pueden instalarse en el interior de estos vehículos.

25 Las espumas (rígidas) de partículas a base de polímeros con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al menos 180 °C son en particular adecuadas para su instalación en el interior de una aeronave. Además de reactores o pequeños aviones, a este respecto los aviones también comprenden en particular helicópteros o incluso naves espaciales. Ejemplos de instalación en el interior de una aeronave de este tipo son, por ejemplo, las bandejas desplegadas en el respaldo del asiento de un avión de pasajeros, el relleno de un asiento o una pared divisoria, así como, por ejemplo, en puertas interiores.

35 El presente procedimiento y las espumas (rígidas) de partículas generadas con ello son en particular adecuados para aplicaciones de alta temperatura.

Ejemplos

Ejemplo 1

40 Granulación subacuática de polieterimida tipo Ultem 1000

45 Polieterimida (PEI) (Ultem 1000, SABIC, Países Bajos), con una temperatura de transición vítrea de 217 °C, medida según la norma ISO 11357-2 (publicación: 2014-07), se coloca en un recipiente de alimentación de una prensa extrusora (Automatic Single Screw APM E1-180). La extrusión se realiza a aprox. 370-375 °C y a una presión de 1500 kPa. El rendimiento asciende a 160 kg/h. La masa fundida se alimenta a una granulación subacuática (SPHERO 70, MAAG Automatik GmbH, Alemania) a través de una placa perforada. La presión en la boquilla se encuentra en aprox. 19500 kPa delante de la placa perforada. La granulación se realiza con 9 cuchillas a 2000 1/min.

50 La granulación subacuática se realiza en dos circuitos de agua de proceso. En un primer circuito de alta temperatura, la temperatura del agua de proceso asciende a aprox. 140 °C con una presión de aprox. 495 kPa. En el segundo circuito, la temperatura del agua de proceso asciende a aprox. 70 °C con una presión de aprox. 250 kPa. El tiempo de permanencia en ambos circuitos asciende en cada caso a aprox. 8 s.

55 A continuación, el granulado se seca en un secador centrífugo (CENTRO 300, MAAG Automatik GmbH, Alemania). La humedad residual asciende a del 0,30 al 0,47 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas por medio de una granulación subacuática a partir de una composición de polimerizado con al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 (publicación: 2014-07) de al menos 180 °C, en donde la masa fundida polimérica de la prensa extrusora
5
a) se transporta en un primer circuito de agua presurizado, en donde la presión se encuentra en el intervalo de 20 a 3000 kPa y la temperatura del agua en el circuito de agua se encuentra en el intervalo de 105 °C a 180 °C, y
10 b) se granula, caracterizado por que
c) el granulado se alimenta a un segundo circuito de agua, que presenta una temperatura inferior a 100 °C y se hace funcionar
15 1) sin presión o
2) con presión en el intervalo de 20 a 3000 kPa.
2. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero con una temperatura de transición vítrea según la norma ISO 11357-2 de al
20 menos 180 °C se selecciona del grupo de polisulfonas o poliimidas, en particular polietersulfona (PESU), polifenilsulfona (PPSU), polisulfona (PSU), polieterimida (PEI), poliimidas termoplásticas y mezclas de las mismas.
3. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de polimerizado contiene un agente expansor.
25
4. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que la temperatura en la etapa a) se encuentra al menos 5 °C por debajo de Tg de la masa fundida polimérica cargada con agente expansor.
5. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el agente expansor se selecciona del grupo que consiste en compuestos orgánicos volátiles con un punto de ebullición a presión normal por debajo de la temperatura de transición vítrea del material base, agentes expansores inorgánicos, agentes expansores que pueden descomponerse térmicamente y mezclas de los
30 mencionados anteriormente.
35
6. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de polimerizado contiene un agente de nucleación.
7. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que el agente de nucleación se selecciona del grupo que consiste en talco, grafito, negro de humo, dióxido de titanio y mezclas de los mencionados anteriormente.
40
8. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el granulado obtenido se descarga después de la etapa b) y se alimenta a un secado.
45
9. Procedimiento para la producción de espumas (rígidas) de partículas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el granulado obtenido se descarga después de la etapa c) y se alimenta a un secado.
10. Uso de espumas (rígidas) de partículas, producidas según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la industria aeroespacial, la construcción naval, la construcción de vehículos, en particular en la
50 electromovilidad.