

3
1971

PATENTE DE INVENCION

SC 4435

CL: C08G/B32B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES MULTICELULARES.

439/89

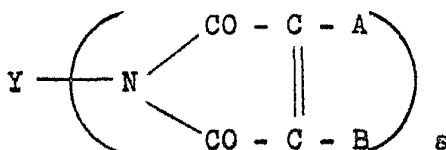
Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22 Avenue Montaigne, 75008 PARIS, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para preparar materiales multicelulares de polímeros termoestables.

En la solicitud de Patente francesa publicada bajo el número 2 220 252 se han descrito nuevos polímeros

que contienen agrupamientos imidas, estos polímeros son obtenidos haciendo reaccionar amoníaco con una polimaleimida.

Más precisamente, la invención tenía por objeto nuevos polímeros termoendurecibles, caracterizados porque se obtienen por reacción del amoníaco con una poliimida de fórmula:



en la que el símbolo Y representa un radical orgánico de valencia a y a es un número que va de 2 a 4 y los símbolos A y B, idénticos o diferentes representan H, CH₃ ó Cl, siendo tales las proporciones de los reactivos que se tenga al menos dos agrupamientos imida por mol de amoníaco.

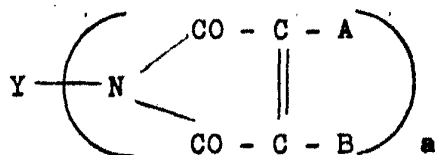
Debe precisarse que la reacción de la poliimida con el amoníaco, conduce a productos endurecidos o resinas insolubles en los disolventes usuales y no presentan reblandecimiento notable por debajo de la temperatura a partir de la cual comienzan a degradarse. Sin embargo, antes de llegar a este estado final, la mezcla reaccional para habitualmente por un estadio en el que se puede recoger un producto - denominado a continuación prepolímero - cuyas propiedades físicas y químicas son naturalmente diferentes de las de las materias de partida, y que se caracteriza por su solubilidad en los disolventes orgánicos polares y por la existencia de un punto de reblandecimiento a una temperatura inferior a 250°C. Debe entenderse que la invención

se refiere a todo producto de reacción de la polimaldehído y del amoníaco - en las proporciones indicadas anteriormente - y que se refiere principalmente también tanto a los "prepolímeros" cuanto a las "resinas".

5 Se han encontrado ahora materiales multicelulares caracterizados porque se obtienen a partir de una composición constituida:

1. Por un polímero obtenido por reacción del amoníaco con una poliimida de fórmula:

10



15 en la que el símbolo Y representa un radical orgánico de valencia a y a es un número que va de 2 a 4 y los símbolos A y B, idénticos o diferentes, representan H, CH₃ ó Cl, siendo tales las proporciones de poliimida y de amoníaco que haya al menos dos agrupamientos imida por mol de amoníaco.

20 2. Por un agente porógeno y por un agente de celulización.

Las condiciones de la reacción que conduce a los polímeros según la invención pueden variar entre amplios límites. En particular, el amoníaco puede utilizarse en estado de gas anhidro o en forma de solución acuosa u orgánica, principalmente alcohol, mezclas agua-alcohol. La poliimida puede a su vez utilizarse en estado fundido, en forma de solución en un disolvente polar tal como por ejemplo la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilcaprolactama, la N-acetilpirrolidona, o

25

30

también en forma de suspensión por ejemplo en agua o en un medio orgánico tal como un alcohol. Según una modalidad operatoria utilizada preferentemente, el amoníaco se utiliza en forma de solución acuosa y la poliimida se utiliza en solución o en suspensión. Esta forma de proceder permite obtener fácilmente una mezcla íntima de los reactivos. Permite además dosificar fácilmente las proporciones de los reactivos.

Tal como se ha dicho, las proporciones son tales que se tenga al menos dos agrupamientos imida por cada mol de amoníaco. El límite superior de la relación

número de agrupamiento imida

número de moles de NH_3

puede, por regla general, sobrepasar 100/1. Esta relación está, preferentemente comprendida entre 2/1 y 10/1.

Debe entenderse que cuando el amoníaco se utiliza en forma de solución, la concentración de esta última no es crítica: el límite superior de concentración no está fijado más que por la solubilidad del amoníaco en el disolvente a la temperatura en que se prepara la solución; en cuanto al límite inferior este está esencialmente dictado por consideraciones prácticas (manipulación de cantidades tan pequeñas como sea posible de producto que no participe en la reacción).

La temperatura de reacción del amoníaco con la poliimida puede variar ampliamente, la elección de la temperatura influye naturalmente sobre la duración de la residencia de la mezcla reaccional a la temperatura elegida. Con excepción del caso en que la poliimida se utilice en estado fundido y en el que, como consecuencia, la mezcla reac-

5 cional debe mantenerse a una temperatura al menos igual a la temperatura de fusión de la poliimida, la reacción puede, de una manera general, efectuarse a una temperatura inferior a 200°C y, preferentemente, comprendida entre -30°C y 150°C, según la naturaleza y el estado físico de los reactivos utilizados. Al cabo de un lapso de tiempo que varía generalmente de algunos minutos a 2 horas, se obtiene un prepolímero cuyo punto de reblandecimiento puede variar de 50 a 250°C.

10 La transformación de la composición a base del prepolímero descrito anteriormente en material multicelular puede efectuarse por calentamiento a una temperatura comprendida entre 90°C y 250°C, más generalmente entre 150 y 230°C. La duración de este calentamiento varía habitualmente entre una decena de minutos y 5 horas. Cuando el polímero es sólido, es ventajoso reducirle a polvo y a continuación mezclarle íntimamente con el agente porógeno y el agente de celularización antes de hacerle sufrir el tratamiento térmico indicado anteriormente.

20 Los agentes porógenos que convienen particularmente bien tienen ventajosamente una temperatura de descomposición superior en al menos 20°C, el punto de reblandecimiento del polímero. Como ejemplo de tales adyuvantes, se pueden citar los agentes porógenos tales como la azodicarbonamida a los productos citados en el volumen 2, páginas 294 a 320 de la obra "PLASTICS FOAMS" de Calvin J. BENNING. La proporción de agente porógeno, variable según la densidad del material multicelular buscada, está comprendida entre 0,1 y 10 % del peso del polímero.

30 Se incorpora al polímero adyuvantes que permitan au-

- mentar la homogeneidad de la estructura celular de los polímeros como por ejemplo agentes tensio-activos no iónicos, tales como organopolisiloxanos que comprenden bloques orgánicos del tipo polioxialquileno. Tales copolímeros están
5. descritos por ejemplo en "PLASTICS FOAMS" de Calvin J. BENNING (Vol.2, páginas 320-325). Los agentes tensio-activos catiónicos convienen también, tales como el dioleato de N-alquiltrimetilen diamina o los condensatos de óxido de etileno sobre aceite de coco aminado. Los agentes tensio-activos aniónicos pueden convenir también. La proporción de agente de celularización es función de la naturaleza y de la
10. cantidad de agente porógeno utilizado. Habitualmente es inferior al 5% del peso del polímero.

- También se puede asociar al polímero adyuvantes líquidos o sólidos en forma de polvo, esferas, laminillas, granulados, fibras o pellets, con objeto de mejorar o modificar una o varias características del objeto terminado.
- 15.

- Los adyuvantes pueden más precisamente consistir en fibras de vidrio, de carbono, de amianto, de polímeros sintéticos, principalmente poliamida-imidas o poliamidas aromáticas, o en particular pulverulentos que pueden elegirse por ejemplo entre las sílices de combustión, las sílices brutas trituradas, el cuarzo, la alúmina, el óxido de titanio, el talco, el caolín, la mica el carbonato de calcio el grafito, el negro de carbono, el sulfato de bario.
- 20.
- 25.

Tales adyuvantes representan habitualmente del 5 al 50% del peso del polímero.

- También se puede mezclar con el polímero adyuvantes que permiten aumentar la dureza, las propiedades mecánicas o la estabilidad térmica de los materiales multicelulares.
- 30.

Entre estos adyuvantes se pueden citar en particular el anhídrido bórico que, utilizando generalmente a razón de 1 a 30% del peso del polímero, aumenta la resistencia al calor y a la llama.

5. También es posible modificar las propiedades del material multicelular incorporando resinas o elastómeros tales como resinas fenólicas, resinas epoxi, poliésteres insaturados, poliamida-imidas, poliuretanos, polisulfonas o polímeros alilicos. Se puede utilizar resinas epoxi tales como las descritas en la patente francesa 2.045.087, polisulfonas como las descritas en la patente francesa 2.101.796, poliésteres como los descritos en la patente francesa 2.102.878 polímeros alilicos como los descritos en la patente francesa 2.094.607 o poliamida-imidas como las descritas en la patente francesa 1.473.600.

10. Se puede incorporar cantidades de resinas o de elastómeros que van hasta el 100% con relación al peso de polímero.

15. La confección de los materiales multicelulares según la invención puede realizarse por diversas técnicas: expansión controlada en un molde calentado, preparación de bloques o de productos semi-abiertos, confección de paneles según la técnica descrita en la patente francesa 2.085.391.

20. Es posible realizar paneles sandwich, pegando sobre uno o dos caras, por ejemplo por medio de una solución de poliamida-imida una película que puede ser ventajosamente a base de politrimelamida-imida o un bastidor metálico cuyo espesor puede variar entre 10 y 200 micras de espesor.
25. Estructuras "nido de abeja" o placas de tipo amianto-cemento pueden también pegarse permitiendo realizar estratificados.
- 30.

El material multicelular puede recocerse ulteriormente durante una duración comprendida entre 2 h y 24 h a una temperatura comprendida entre 180 y 300°C.

5 Se elevan así sus propiedades mecánicas y en particular su resistencia a la compresión.

10 Los materiales multicelulares según la invención tienen habitualmente una densidad aparente comprendida entre 0,03 y 0,8 y una estructura celular regular, 80 a 96 % de las células están cerradas. Tienen una gran inercia a los disolventes y a los agentes químicos, una excelente resistencia a los esfuerzos térmicos y a la llama y son autoextinguibles. Las propiedades mecánicas son satisfactorias hasta una densidad del orden de 0,1. Es necesario para obtener un material esencialmente con células cerradas que los

15 monómeros o los prepolímeros no contengan disolventes volátiles en las condiciones de temperatura de la expansión.

Debido a estas propiedades, los materiales multicelulares según la invención interesan a numerosos campos de la industria.

20 Son particularmente utilizables para la realización de placas estratificadas o no, destinadas al aislamiento térmico o fónico de recintos con elevada temperatura principalmente en la industria de la construcción, la industria aeronáutica y espacial.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran como puede ponerse en práctica.

30 En estos ejemplos, las resistencias a la compresión al 10 % de deformación están determinadas según las normas ISO/TC 45 y 61 o ASTM D 695 y la inflamabilidad está determinada según la norma ASTM D 1692 59 T.

Ejemplo 1

Se dispersan a temperatura ambiente (21°C) 900 g de N,N'-4,4'-difenilmetano bis-imida maleica en 1.098 g de dimetilformamida (DMF).

5 Por medio de una ampolla de colada se introducen en 8 mn en la dispersión 105 g de una solución acuosa de amoníaco al 18,2 % en peso de NH₃. En el transcurso de la colada, la temperatura se eleva a 42°C. Se calienta hasta 60°C y se obtiene en 10 mn una solución límpida. Se refrigera en 40 mn a 24°C, a continuación bajo fuerte agitación, precipita el polímero en 6 litros de agua desionizada.

10 Se filtra, se lava con agua y se seca el polímero en una estufa a 50°C hasta peso constante y a continuación bajo vacío (1 mm de mercurio) a 80°C durante 7 horas.

15 Se recogen 911 g de un polímero de punto de reblandecimiento 140°C, y que tiene una relación:

$$K = \frac{\text{número de dobles enlaces de la bis-maleimida}}{\text{número de grupos NH}_3}$$
 igual a 2,5.

20 Tras triturado se obtiene un polvo de granulometría inferior a 50 micras.

Se mezclan 100 g del polímero obtenido con 4 g de difeniloxi-4,4'-disulfonilhidrazida y 1 g de una solución metanólica al 50 % de dioleato de N-alquiltrimetilendiamina.

25 Tras homogeneización, se coloca esta mezcla en un molde metálico. Se lleva a una estufa ventilada a 180°C durante 1 hora. Se obtiene un bloque de material multicelular amarillo de densidad 0,072. Se recuece 24 h a 200°C.

30 El color pasa del amarillo al pardo claro pero no se comprueba pérdida de peso.

El material obtenido es ininflamable según la norma ASTM D 1692 59 T.

5 Su resistencia a la compresión a temperatura ambiente es de 4,31 Kg/cm² en el sentido de la expansión del material. Medida a 200°C la resistencia a la compresión es de 3,98 Kg/cm².

Ejemplo 2

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, pero la mezcla contiene

- 10
- 100 g de polímero
 - 3 g de difeniloxi-4,4'-disulfonilhidrazida
 - 1 g de solución metanólica al 50 % de dioleato de N-alquiltrimetilen diamina.

15 Se obtiene un material multicelular que tiene una densidad de 0,089.

Las resistencias a la compresión tras recocido son de 6,08 Kg/cm² medida a la temperatura ambiente y de 5,02 Kg/cm² medida a 200°C.

Ejemplo 3

20 Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, pero la mezcla contiene

- 90 g de polímero
- 10 g de un poliéster obtenido por reacción de ácido maleico, propilenglicol y ftalato de alilo
- 25 - 4 g de difeniloxi-4,4'-disulfonilhidrazida
- 1 g de solución metanólica al 50 % de dioleato de N-alquiltrimetilen diamina.

Se obtiene una masa multicelular que tiene una densidad de 0,09.

30 El producto es ininflamable según la norma ASTM D 1692

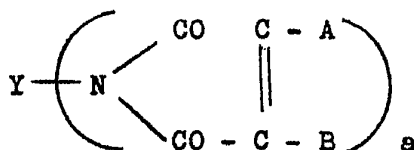
59 T.

NOTA

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
tente presentada en Francia con el número 74 26082 de 26
10 de julio de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, sien-
do lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en Es-
paña, sobre : PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES MUL-
15 TICELULARES ; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento de obtención de materiales multi-
celulares, caracterizado porque comprende las etapas de:
a) Preparar un polímero por reacción de amoníaco con una
poliimida de fórmula:

20



25 en la que el símbolo Y representa un radical orgánico de va-
lencia a y a es un número que va de 2 a 4 y los símbolos A
y B, idénticos o diferentes, representan H, CH₃ ó Cl, las
proporciones de poliimida y de amoníaco siendo tales que
haya dos grupos imidas por cada mol de amoníaco; a una tem-
30 peratura comprendida entre -30°C y 200°C durante una dura-

ción comprendida entre algunos minutos y dos horas;
b) mezclar en frío el polímero pulverizado con un agente porógeno y un agente de celularización;
c) calentar la mezcla entre 90°C y 250°C durante al menos 5 mn.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente porógeno tiene una temperatura de descomposición superior al menos en 20°C al punto de reblandecimiento del polímero utilizado.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente de celularización es un agente tensio-activo catiónico no iónico o aniónico.

4.- Procedimiento de obtención de materiales multicelulares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

RHONE-POULENC INDUSTRIES

