



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 730**

51 Int. Cl.:
C08J 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830236 .3**

96 Fecha de presentación : **30.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960459**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Espumas de polímero nanoporosas constituidas por resinas reactivas de policondensación.**

30 Prioridad: **09.12.2005 DE 10 2005 059 303**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schädler, Volker;**
Raman, Vijay Immanuel y
Du Fresne von Hohenesche, Cedric

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 360 730 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

Espumas de polímero nanoporosas constituidas por resinas reactivas de policondensación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una espuma de polímero nanoporosa constituida por una resina reactiva de policondensación.

Espumas de polímero nanoporosas con un tamaño de poro claramente por debajo de 1 μm y una porosidad total de más de un 90 %, son aislantes térmicos especialmente extraordinarios en base a consideraciones teóricas.

10 Para la obtención de tales espumas de polímero nanoporosas se han extendido técnicas sol-gel. De este modo, la WO 00/24799 describe cuerpos aislantes que se pueden obtener mediante mezclado de poliisocianatos orgánicos con catalizadores de trimerización de isocianato a través de una etapa de gel polímero y su secado. A. Rigacci et al. describen en Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004), páginas 372 a 378, un procedimiento para la obtención de aerogeles y xerogeles a base de poliuretanos. Estos muestran conductividad térmica significativamente más reducida que espumas de poliuretano standard.

15 Por la US 5 128 382 son conocidas espumas microcelulares a base de resina epoxídica, o bien metacrilatos. Se pueden obtener mediante polimerización en un disolvente/no disolvente, y subsiguiente secado bajo condiciones subcríticas.

20 Para la obtención de hidrogeles a base de resina de melamina se obtienen habitualmente melaminas hidrófilas en medio acuoso mediante reacciones de reticulado. Estos hidrogeles se secan a continuación bajo condiciones sub- o supercríticas para dar aerogeles o xerogeles. El paso de secado se efectúa generalmente tras una sustitución simple o múltiple de agua con un disolvente orgánico. En el caso de extracción con dióxido de carbono, el disolvente orgánico sirve para ajustar la polaridad correcta. En el caso de secado subcrítico, la sustitución de disolvente sirve para obtener la tensión superficial y propiedades de humectación correctas. Habitualmente, a tal efecto se requiere más de una sustitución de disolvente.

25 La WO 05/049708 se refiere a espumas de polímero nanoporosas que se obtienen mediante endurecimiento de microemulsiones. La microemulsión contiene una fase de resina reactiva acuosa, un anfífilo apropiado y una fase oleaginosa, sometiendo los componentes reactivos a una policondensación. En el subsiguiente proceso de secado se libera el cuerpo de gel obtenido de este modo de los componentes fluidos, a modo de ejemplo mediante liofilizado.

30 En los citados procedimientos para la obtención de espumas de polímero nanoporosas, el paso de secado se efectúa bajo condiciones supercríticas costosas, o bajo contracción de la espuma de polímero debido a las elevadas fuerzas capilares que se presentan.

Era tarea de la presente invención poner remedio a los citados inconvenientes, y poner a disposición un procedimiento para la obtención de espumas de polímero nanoporosas, en el que fuera posible el secado del cuerpo de gel bajo condiciones subcríticas, y se efectuara una contracción reducida del cuerpo de gel.

35 Por consiguiente, se encontró un procedimiento para la obtención de una espuma de polímero nanoporosa con un diámetro de poro medio en el intervalo de 10 a 1000 nm, que comprende las siguientes etapas a) a c):

a) puesta a disposición de una disolución de una resina reactiva de policondensación en un disolvente orgánico,

b) mezclado de la disolución con un catalizador de endurecimiento reactivo para la resina reactiva de policondensación y endurecimiento de los componentes reactivos bajo formación de un gel, y

40 c) eliminación del disolvente orgánico.

45 Se entiende por resinas reactivas de policondensación aquellas resinas que son obtenibles mediante una reacción de policondensación, y pueden reaccionar mediante adición de endurecedores a temperatura ambiente, o sin endurecedores a temperaturas más elevadas. Son ejemplos a tal efecto resinas aminoplásticas, a modo de ejemplo resinas de urea, benzoguanamina o melamina-formaldehído, o mezclas de las mismas. Según la invención se emplean aquellas resinas reactivas de policondensación que son solubles en un disolvente orgánico. Preferentemente se emplean resinas hidrófobas, que son miscibles con menos de un 10 % en peso, preferentemente con menos de un 5 % en peso, en especial menos de un 0,01 % en peso de agua.

Son especialmente preferentes resinas reactivas de policondensación, que endurecen en la etapa b) bajo eliminación de un alcohol. Debido a la eliminación de alcohol se influye sobre el comportamiento de disolución durante la formación de gel. Es especialmente preferente una resina de melamina-formaldehído eterificada con butanol, altamente alquilada, que no es diluible con agua y metanol.

- 5 En las resinas de melamina-formaldehído preferentes, la proporción melamina/formaldehído se sitúa en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 10, preferentemente en el intervalo de 1 : 2 a 1 : 6.

- 10 Como disolvente orgánico para la resina reactiva de policondensación entran en consideración compuestos apolares, como hidrocarburos, alcoholes, cetonas, éteres o ésteres alquílicos. Para poderse eliminar fácilmente del gel polímero en la evaporación, los disolventes presentan preferentemente un punto de ebullición a presión normal por debajo de 120°C. Son ejemplos de disolventes orgánicos apropiados hidrocarburos lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, en especial pentano, hexano o heptano. Disolventes especialmente preferentes son tetrahidrofurano, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo o cloroformo.

La concentración de la resina reactiva de policondensación en la disolución en la etapa a) asciende generalmente a un 5 hasta un 25, preferentemente un 8 a un 15 % en peso.

- 15 Tipo y cantidad de catalizador de endurecimiento se ajustan a la resina de policondensación empleada. Para aminoplásticos se pueden emplear, a modo de ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido para-toluenosulfónico o ácidos carboxílicos, como ácido acético o ácido fórmico.

- 20 Por regla general, el endurecimiento en la etapa b) se efectúa con una proporción resina reactiva de policondensación : catalizador de endurecimiento en el intervalo de 1 a 20, preferentemente 4 a 10 fracciones en peso, referido a producto sólido. También combinaciones con sales son útiles en el control de la cinética de reacción. El contenido en agua se situará por debajo de un 10 % en peso, preferentemente por debajo de un 5 % en peso, en especial por debajo de un 0,01 % en peso.

Adicionalmente se pueden emplear componentes de reticulado (endurecedores), por ejemplo urea o 2,4-diamino-6-nonil-1,3,5-triazinas, en resinas de melamina-formaldehído.

- 25 El endurecimiento se efectúa por regla general a temperaturas en el intervalo de 30 a 100°C, preferentemente en el intervalo de 50 a 70°C. El gelificado se efectúa en este caso en un intervalo de tiempo de aproximadamente 0,5 a 10, preferentemente 1 a 4 horas. En este caso se forma una microestructura mediante separación de fases del retículo polímero.

- 30 A continuación se elimina el disolvente orgánico en la etapa c). Esto se efectúa preferentemente bajo condiciones subcríticas, de modo especialmente preferente a presión normal y temperatura ambiente.

Las espumas de polímero nanoporosas obtenibles tras el secado se distinguen por una elevada porosidad total, y bajas densidades y tamaño de poro reducido vinculados con la misma. El diámetro de poro medio se sitúa en el intervalo de 10 a 1000 nm, preferentemente en el intervalo de 30 a 300 nm.

- 35 Las espumas de polímero nanoporosas según la invención presentan una conductividad térmica reducida, por regla general por debajo de 33 mW/mK, y por lo tanto son apropiadas especialmente para aplicaciones de aislamiento térmico, como placas aislantes en el sector de la construcción, agregados de refrigeración, automóviles o instalaciones industriales.

Ejemplos

- 40 Como resina reactiva de policondensación se empleó en los ejemplos una resina de melamina-formaldehído eterificada con butanol, altamente alquilada (Luwipal 44 de BASF AG).

La porosidad se determinó mediante intrusión de mercurio según DIN 66133.

La superficie específica se determinó según BET (DIN 66131).

Ejemplo 1

- 45 Una disolución de Luwipal 44 al 10 % en peso en tetrahidrofurano se mezcló con un ácido clorhídrico al 37 % en peso en proporción ponderal 5 : 1, referido a producto sólido, y se llevó a gelificación a 60°C durante 3 horas en el horno. El organogel obtenido se secó a temperatura ambiente al aire. La medida de porosidad de mercurio en el

xerogel obtenido dio por resultado una porosidad total de un 80 % con una fracción de volumen de poro predominante con un tamaño de poro inferior a 1000 nm. La superficie específica ascendía a 170 m²/g.

Ejemplo 2

- 5 Una disolución de Luwipal 44 al 10 % en peso en acetona se mezcló con un ácido clorhídrico al 37 % en peso en proporción ponderal 5 : 1, referido a producto sólido. La gelificación se efectuó en el horno a 60°C y durante 3 horas. El organogel obtenido se secó al aire. La medida de porosidad de mercurio en el xerogel obtenido dio por resultado una porosidad total de un 86 % con una fracción de volumen de poro predominante con un tamaño de poro inferior a 1000 nm. La superficie específica ascendía a 25 m²/g.

Ejemplo 3

- 10 Una disolución de Luwipal 44 al 10 % en peso en tetrahidrofurano se mezcló con ácido para-toluenosulfónico en proporción ponderal 5 : 1, referido a producto sólido, y se combinó con 1 g de agua completamente desalinizada a 30 ml de mezcla. La gelificación se efectuó en el horno a 60°C durante 3 horas. El organogel obtenido se secó al aire. La medida de porosidad de mercurio en la espuma de polímero nanoporosa dio por resultado una porosidad total de un 75 % con una fracción de volumen de poro predominante con un tamaño de poro inferior a 1000 nm. La superficie específica ascendía a 82 m²/g.
- 15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de una espuma de polímero nanoporosa con un diámetro de poro medio en el intervalo de 10 a 1000 nm, que comprende las etapas:
- a) puesta a disposición de una disolución de una resina reactiva de policondensación en un disolvente orgánico,
 - 5 b) mezclado de la disolución con un catalizador de endurecimiento reactivo para la resina reactiva de policondensación y endurecimiento de los componentes reactivos bajo formación de un gel, y
 - c) eliminación del disolvente orgánico.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina reactiva de policondensación se emplea una resina de urea o melamina-formaldehído.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el endurecimiento de la resina reactiva de policondensación en la etapa b) se efectúa bajo eliminación de un alcohol.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como resina reactiva de policondensación se emplea una resina hidrófoba, que es miscible con menos de un 10 % en peso de agua.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como disolvente se emplea un hidrocarburo, alcohol, cetona, éter, éster alquílico, o mezclas de los mismos con un punto de ebullición a presión normal por debajo de 120°C.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la disolución en la etapa b) presenta un contenido en agua de menos de un 10 % en peso.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador de endurecimiento se emplea un ácido orgánico o inorgánico.