



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 853**

51 Int. Cl.:
C08J 9/28 (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04805858 .0**
96 Fecha de presentación : **25.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1687341**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2006**

54 Título: **Espumas de polímero de muy baja densidad y su procedimiento de fabricación.**

30 Prioridad: **28.11.2003 FR 03 50932**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
aux Énergies Alternatives
Bâtiment D "Le Ponant"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Collier, Remy;
Vedrenne, Patrick y
Lebrun, Edmond**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 365 853 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 de muy baja densidad y su procedimiento de fabricación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a unas espumas de polímero de muy baja densidad, así como a su procedimiento de fabricación.

10 Las espumas de acuerdo con la invención son unas espumas "poli-HIPE", es decir, unas espumas que se obtienen mediante la polimerización de una emulsión con alta concentración de fase interna, que se caracterizan, no solo por una densidad (o masa volúmica) particularmente baja, sino también por un diámetro medio de células muy bajo y por un muy elevado grado de pureza.

15 Resultan, por lo tanto, en particular útiles para la realización de experimentos en el campo de la física de plasmas y en particular como blancos para el estudio de los fenómenos de fusión por confinamiento inercial, pero también como materiales destinados a absorber una energía (aislamiento térmico, fónico, mecánico, ...) o líquidos, materiales de filtración y de separación de sustancias, soportes de impregnación y/o de liberación controlada de sustancias (soporte de catalizadores, soporte de principios activos de medicamentos, ...), o también como materiales de relleno de estructuras de las que se desea reducir el peso.

Estado de la técnica anterior

25 Las espumas "poli-HIPE" (**P**olimerised **H**igh **I**nternal **P**hase **E**mulsion) son unas espumas de polímero que se obtienen mediante polimerización de una emulsión compuesta, por una parte, por una fase orgánica, dispersante, que contiene unos monómeros polimerizables y un agente tensioactivo disuelto en un disolvente, y, por otra parte, por una fase acuosa, dispersada, que representa al menos un 74 % del volumen total de la emulsión y que contiene un iniciador de polimerización de dichos monómeros.

30 Tras la eliminación del agua presente en el producto que resulta de esta polimerización, se obtienen unas espumas de células abiertas que corresponden a la huella de las burbujas de agua que se han formado dentro de la emulsión a lo largo de su preparación, y que están interconectadas mediante unas aberturas de menor tamaño que ellas, que se designan de forma habitual con el término de poros.

35 Estas espumas presentan un elevado coeficiente entre volumen vacío/volumen lleno y, por lo tanto, una baja densidad, así como una estructura celular isotrópica, esférica y regular, que las hace muy diferentes de las espumas de polímero que se obtienen de forma habitual mediante soplado o extrusión que se caracterizan por una estructura celular anisotrópica, orientada e irregular.

40 Teniendo en cuenta sus características, las espumas "poli-HIPE" son objeto de un interés creciente y su utilización se ha propuesto en numerosos campos, entre los que se encuentran en particular la fabricación de artículos absorbentes desechables (US-A-5 331 015 [1]), de artículos aislantes (US-A-5 770 634 [2]) y de membranas y de dispositivos de filtración (WO-A-97/37745 [3]). Los documentos US-A-5 728 743 y WO-A-01/25165 describen unas espumas a base de estireno, divinilbenceno y de monómero acrílico. Estas se obtienen mediante polimerización en una emulsión con alta concentración de fase interna.

50 Con el fin de ampliar más sus potenciales aplicaciones, los inventores se han fijado como objetivo proporcionar unas espumas "poli-HIPE" con una densidad lo más baja posible, y para esta densidad, un diámetro medio de células lo más bajo posible, presentando al mismo tiempo una resistencia mecánica suficiente que permite su conformación mediante un mecanizado (torneado, por ejemplo) o mediante láser.

55 Se han fijado, además, como objetivo proporcionar unas espumas "poli-HIPE" que tengan, aparte de las propiedades mencionadas con anterioridad, un muy alto grado de pureza y que sean realizables mediante un procedimiento fácil de aplicar y económicamente compatible con una fabricación a escala industrial.

Descripción de la invención

60 Estos objetivos, y otros más, se alcanzan mediante la presente invención que propone una espuma "poli-HIPE" formada por un polímero reticulado exclusivamente hidrocarbonado, a base de monómeros estirénicos, y que presenta una densidad al menos igual a 6 mg/cm³ y al menos igual a 20 mg/cm³, así como unas células con un diámetro medio al menos igual a 20 micras.

65 De acuerdo con una primera disposición ventajosa de la invención, el polímero es un copolímero de estireno y de divinilbenceno.

Este copolímero se puede obtener en particular a partir de monómeros de estireno y de divinilbenceno disponibles

comercialmente, en cuyo caso el divinilbenceno está formado por una mezcla de tres formas isoméricas orto, meta y para con un predominio de la forma meta.

5 De forma ventajosa, en este copolímero, el coeficiente másico del estireno respecto del divinilbenceno está comprendido entre 4 y 1, e, incluso mejor, es igual a 1.

De conformidad con la invención, la espuma presenta, de forma preferente, un diámetro medio de células comprendido entre 2 y 10 micras.

10 De acuerdo con otra disposición ventajosa de la invención, la espuma presenta una relación másica de impurezas inferior a un 3 %, es decir que los elementos presentes dentro de esta espuma diferentes del carbono y del hidrógeno que constituyen el polímero representan menos de un 3 % en masa de la masa de dicha espuma.

15 Una espuma de acuerdo con la invención se puede obtener en particular utilizando, dentro de un proceso de polimerización en una emulsión con alta concentración de fase interna:

- un agente de soplado, en este caso particular de etilbenceno, que, al mismo tiempo, es un disolvente de los monómeros estirénicos sin ser un disolvente del polímero resultante;
- monooleato de sorbitán, que presenta un balance hidrófilo/lipófilo de 4,3, en calidad de agente tensioactivo;
- 20 y
- persulfato de sodio en calidad de iniciador de la polimerización de dichos monómeros,

25 la utilización conjunta de estos tres agentes habiendo mostrado, en efecto, que permite la realización de una emulsión muy concentrada, es decir, de una emulsión en la que la fase acuosa dispersada representa al menos un 96 % del volumen total de esta emulsión.

Además, la invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una espuma poli-HIPE tal y como se ha definido con anterioridad, que comprende las siguientes etapas:

- 30 a) realizar una emulsión entre una fase orgánica que comprende unos monómeros estirénicos exclusivamente hidrocarbonados y monooleato de sorbitán dentro del etilbenceno, y una fase acuosa que comprende un electrolito y persulfato de sodio, el volumen de la fase acuosa representando al menos un 96 % del volumen total de las dos fases;
- b) polimerizar dichos monómeros hasta la obtención de una espuma sólida; y
- 35 c) lavar la espuma que se ha obtenido en la etapa b) y someterla a un secado con CO₂ supercrítico.

De acuerdo con una disposición ventajosa de este procedimiento, los monómeros estirénicos presentes en la fase orgánica son unos monómeros de estireno y de divinilbenceno, con una relación másica comprendida entre 4 y 1, y, mejor aún, igual a 1.

40 Estos monómeros representan de forma ventajosa entre un 40 y un 60 % en masa de la masa de la fase orgánica, mientras que el monooleato de sorbitán representa entre un 20 y un 30 % en masa de la masa de esta fase orgánica.

45 El electrolito presente en la fase acuosa, cuya función es la de estabilizar la emulsión modificando las propiedades del monooleato de sorbitán, es, de preferencia, sulfato de aluminio y representa de forma ventajosa entre un 0,1 y un 2 % en masa de la masa de esta fase acuosa. No obstante, este electrolito también se puede seleccionar entre otras sales diferentes, por ejemplo, de aluminio, de cobre o de sodio.

50 El persulfato de sodio representa, por su parte, de forma preferente entre un 0,1 y un 2 % en masa de la masa de la fase acuosa.

55 Por otra parte, se prefiere utilizar, en la fase acuosa, agua ultrapura, en particular un agua con una resistividad próxima o igual a 18,2 megaohms (MΩ) que se obtiene, por ejemplo, mediante nanofiltración, ultrafiltración, intercambio iónico o mediante destilación, el nivel de pureza del agua utilizada influyendo, en efecto, en la pureza de la espuma que se obtiene.

60 De acuerdo con la invención, la emulsión entre la fase orgánica y la fase acuosa se realiza, por ejemplo, dentro de un reactor provisto de un eje de agitación, añadiendo, de forma progresiva y con agitación moderada, la fase acuosa a la fase orgánica ya presente dentro del reactor, y a continuación sometiendo al conjunto a una agitación más fuerte, que corresponde, por ejemplo, a una velocidad de giro del eje de 300 vueltas/minuto, hasta la obtención de una emulsión estable. Una emulsión estable se obtiene, de forma general, manteniendo la agitación durante entre 60 y 90 minutos.

65 La polimerización de los monómeros se realiza, de preferencia, en caliente, es decir, a una temperatura del orden de entre 30 y 70 °C, por ejemplo dentro de una estufa. Se puede realizar eventualmente tras haber colocado la

emulsión dentro de un recipiente herméticamente cerrado con el fin de evitar una eventual contaminación de esta emulsión a lo largo de esta etapa. El tiempo necesario para que la polimerización de los monómeros conduzca a una espuma sólida es, por lo general, del orden de entre 12 y 48 horas.

5 De acuerdo con otra disposición ventajosa de la invención, el lavado de la espuma comprende uno o varios lavados con agua, de preferencia ultrapura, seguidos por varios lavados con unas mezclas de agua/alcohol con un contenido creciente en alcohol, estos a su vez seguidos por uno o varios lavados con alcohol. El alcohol que se utiliza a lo largo de estos lavados es, de preferencia, etanol.

10 De acuerdo con la invención, la espuma, una vez lavada, se somete a un secado con CO₂ supercrítico, esta técnica de secado permitiendo, en efecto, extraer por completo el disolvente de la espuma sin destruir la estructura sólida de esta espuma.

15 Se mostrarán mejor otras características y ventajas de la invención con la lectura de la descripción adicional que viene a continuación, que se da, obviamente, a título ilustrativo y no excluyente, y en referencia a los dibujos anexos.

Breve descripción de las figuras

20 La figura 1 representa tres fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido de una muestra de una espuma de acuerdo con la invención, la parte A correspondiendo a un aumento de X30,4, la parte B a un aumento de X126 y la parte C a un aumento de X1940.

25 La figura 2 representa, en forma de un histograma, la frecuencia (F) de las células de una muestra de una espuma de acuerdo con la invención en función de su diámetro (D), expresada en micras.

30 La figura 3 representa, en forma de un histograma, la frecuencia (F) de los poros de una muestra de una espuma de acuerdo con la invención en función de su diámetro (D), expresada en micras.

Descripción detallada de un ejemplo de realización particular de la invención

35 Se realiza un bloque de muestras de una espuma de polímero de acuerdo con la invención siguiendo el protocolo operativo que se da a continuación.

40 En una primera etapa, se prepara una fase orgánica que comprende 2,25 g de estireno, 2,25 g de divinilbenceno y 2,33 g de monooleato de sorbitán en 4,28 g de etilbenceno, siendo todos estos compuestos de la empresa Aldrich.

45 Se introduce esta fase orgánica dentro de la cuba de un reactor químico de vidrio con doble cubierta en la que circula un fluido caloportador, en este caso particular agua mantenida a 20 °C mediante un baño termostático. El reactor está cerrado por una cubierta estanca atravesada por 4 tubuladuras, de las que la tubuladura central permite el paso de un eje de agitación y dos tubuladuras laterales sirven para conectar el reactor respectivamente al extremo de un embudo isobárico de adición y a una bomba de vacío.

50 Se prepara de forma paralela una fase acuosa que comprende 0,102 g de sulfato de aluminio (empresa Aldrich) y 2,5 g de persulfato de sodio (empresa Aldrich) en 290 ml de agua ultrapura, con una resistividad igual a 18,2 MΩ.

55 Esta fase acuosa se introduce en la cuba del reactor por medio del embudo isobárico de adición y la velocidad de giro del eje de agitación alcanza las 300 vueltas/min en 30 segundos. Esta agitación se mantiene durante 70 minutos y a continuación el reactor se coloca en vacío parcial (109 mbares) por medio de la bomba de vacío. La agitación se mantiene todavía durante 5 minutos, a continuación se para y se rompe el vacío tras 4 minutos de reposo.

60 La emulsión que se ha formado de este modo dentro del reactor se reparte en una serie de tubos de vidrio por medio de una espátula.

65 Estos tubos se introducen dentro de unas bolsas de plástico que contienen 1 cm³ de agua ultrapura. Las bolsas se cierran mediante soldadura y se colocan dentro de una estufa a 60 °C durante 17 horas al cabo de las cuales los tubos se sacan de la estufa y se dejan enfriar hasta que su temperatura sea igual a la temperatura ambiente.

Las muestras de espuma que contienen los tubos de vidrio se extraen de forma manual y a continuación se colocan dentro de un vaso lleno de agua ultrapura. El agua se cambia 3 veces en 24 horas.

Se transfieren entonces a un vaso que contiene un 25 % de etanol y un 75 % de agua ultrapura. El contenido en etanol se aumenta a continuación hasta el 100 % con incrementos del 25 % en un periodo de 4 días.

Tras su extracción del vaso, las muestras de espuma se secan dentro de un secador de CO₂ supercrítico.

Las muestras de espuma realizadas de este modo se caracterizan por:

- * una densidad media de $17,2 \text{ mg/cm}^3 \pm 1,7 \text{ mg/cm}^3$;
- * una estructura muy homogénea, tal y como lo muestra la figura 1, que representa tres fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido, respectivamente con un aumento de X30,4 (parte A), X126 (parte B) y X1940 (parte C), de una muestra de espuma;
- * un diámetro medio de células de $6,30 \text{ }\mu\text{m} \pm 1,81 \text{ }\mu\text{m}$;
- * un diámetro medio de poros de $1,35 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,88 \text{ }\mu\text{m}$; y
- * una relación másica de impurezas (elementos diferentes del carbono y del hidrógeno) inferior a un 3% (% másicos: C = $92,3 \pm 0,5 \%$; H = $7,90 \pm 0,3 \%$; O = $1,10 \pm 0,3 \%$; ppm: S = 50 ppm; Na = 3 ppm; Al = 336 ppm).

La densidad se ha determinado sometiendo a dos muestras tomadas al azar, por una parte, a una medición dimensional por medio de un pie de rey numérico (incertidumbre de la medición: $\pm 10 \text{ }\mu\text{m}$) y, por otra parte, a una pesada (incertidumbre de la medición: $\pm 10 \text{ }\mu\text{g}$).

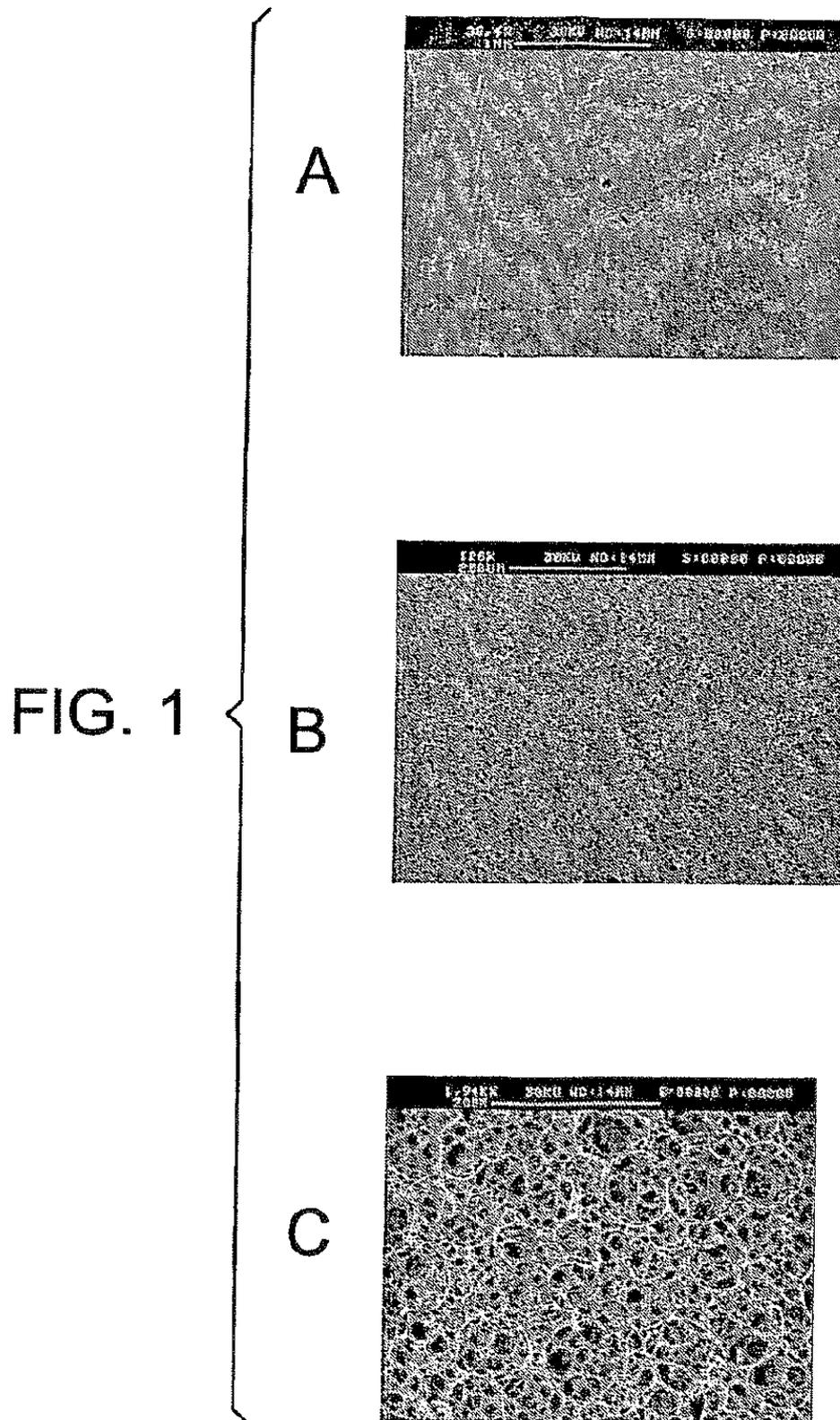
Los diámetros medios de las células y de los poros se han determinado respectivamente sobre 82 células y 837 poros por medio de un programa de análisis de imágenes a partir de imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido.

La relación másica de impurezas, por su parte, se ha determinado mediante análisis elemental.

La figura 2 ilustra, en forma de un histograma, la frecuencia (F) de estas células en función de su diámetro (D), expresado en μm , mientras que la figura 3 ilustra, también en forma de un histograma, la frecuencia (F) de estos poros en función de su diámetro (D), también expresado en μm .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma de polímero que se obtiene mediante la polimerización de una emulsión con alta concentración de fase interna, que está formada por un polímero reticulado exclusivamente hidrocarbonado, a base de monómeros estirénicos, y que presenta una densidad al menos igual a 6 mg/cm^3 y al menos igual a 20 mg/cm^3 , así como por unas células con un diámetro medio al menos igual a 20 micras.
- 10 2. Espuma de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero es un copolímero de estireno y de divinilbenceno.
3. Espuma de polímero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la relación másica del estireno respecto del divinilbenceno dentro del copolímero está comprendida entre 4 y 1, y de preferencia es igual a 1.
- 15 4. Espuma de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un diámetro medio de células comprendido entre 2 y 10 micras.
- 20 5. Espuma de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los elementos diferentes del carbono y del hidrógeno, constitutivos del polímero, representan menos de un 3 % en masa de la masa de la espuma.
- 25 6. Procedimiento de fabricación de una espuma de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:
- 30 a) realizar una emulsión entre una fase orgánica que comprende unos monómeros estirénicos exclusivamente hidrocarbonados y monooleato de sorbitán en etilbenceno, y una fase acuosa que comprende un electrolito y persulfato de sodio, el volumen de la fase acuosa representando al menos un 96 % del volumen total de las dos fases;
- b) polimerizar dichos monómeros hasta la obtención de una espuma sólida; y
- 35 c) lavar la espuma que se ha obtenido en la etapa b) y someterla a un secado con CO_2 supercrítico.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los monómeros estirénicos presentes en la fase orgánica son unos monómeros de estireno y de divinilbenceno.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el índice ponderal de los monómeros del estireno respecto de los monómeros del divinilbenceno está comprendido entre $\underline{4}$ y $\underline{1}$, y de preferencia es igual a 1.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que los monómeros estirénicos representan entre un 40 y un 60 % en masa de la masa de la fase orgánica.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el monooleato de sorbitán representa entre un 20 y un 30 % en masa de la masa de la fase orgánica.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el electrolito es sulfato de aluminio.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el electrolito representa entre un 0,1 y un 2 % en masa de la masa de la fase acuosa.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que el persulfato de sodio representa entre un 0,1 y un 2 % en masa de la masa de la fase acuosa.
- 55 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que el agua presente en la fase acuosa es agua ultrapura.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el agua ultrapura presente en la fase acuosa tiene una resistividad de alrededor de 16,2 megaohms.
- 60 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que la polimerización de los monómeros alcanza una temperatura que va desde los 30 a los 70 °C.
17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, en el que el lavado de la espuma comprende uno o varios lavados con agua, seguidos por varios lavados con unas mezclas de agua/alcohol con un contenido creciente en alcohol, estos a su vez seguidos por uno o varios lavados con alcohol.



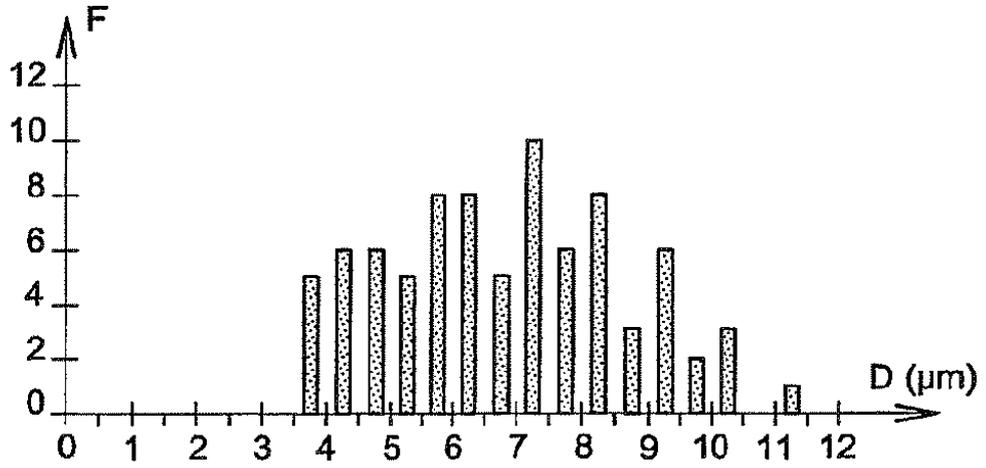


FIG. 2

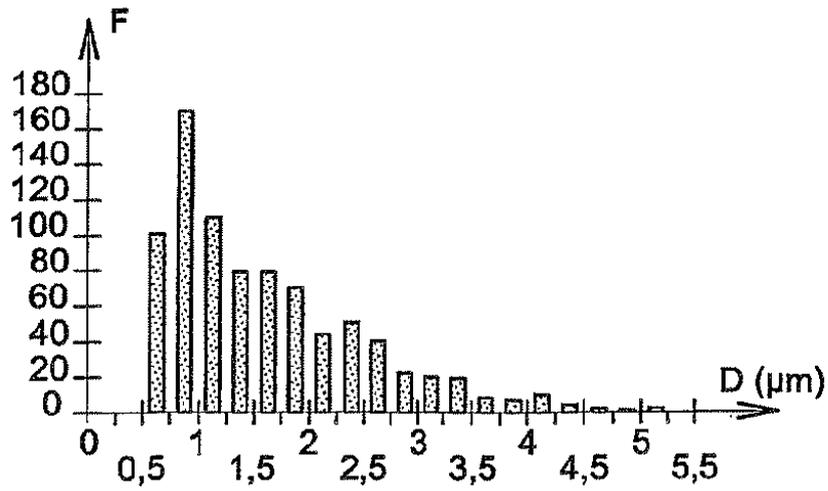


FIG. 3