

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 525**

51 Int. Cl.:
C04B 38/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09738090 .1**
96 Fecha de presentación: **27.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2271596**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Espuma elástica híbrida inorgánica-orgánica**

30 Prioridad:
29.04.2008 EP 08155369

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
ULANOVA, Tatiana;
HAHN, Klaus;
MÖCK, Christof;
ALTEHELD, Armin;
HÄHNLE, Hans-Joachim;
RANFT, Meik y
KUJAT, Christof

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 525 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

Espuma elástica híbrida inorgánica-orgánica

La presente invención hace referencia a un método para la preparación de una espuma de silicato elástica, así como a la espuma que puede obtenerse según el método y a su uso.

- 5 Para aislamiento térmico e insonorización con frecuencia se emplean espumas orgánicas a base de poliestireno, poliolefinas o poliuretanos. Sin embargo, estas son relativamente fáciles de inflamar y combustibles sin la adición de aditivos ignífugos.

Debido a su composición química las espumas de melamina-formaldehído poseen ya propiedades favorables anti-incendio. Para mejorar las propiedades anti-incendio, el esqueleto de las celdas de las espumas de resina de melamina de celdas abiertas se impregna, por ejemplo, con una sal de amonio (EP-A 1 146 070) o silicato de sodio (WO 2007/023118).

10

En DE-A 21 65 912 se describe un método para la preparación de espumas en el que se hacen espumar soluciones acuosas de silicato junto con agentes de curado que disocian ácido con ayuda de agentes propelentes orgánicos volátiles y se curan. La densidad de las espumas de celdas abiertas varía entre 20 y 900 g/l.

- 15 La DE-A 32 44 523 describe la preparación de espumas in situ en cuyo caso una solución de silicato de metal alcalino se mezcla a presión con una solución de agente de curado y un gas propelente líquido. Como agentes de curado se emplean ésteres carboxílicos que disocian ácido.

La US 3,737,332 describe una espuma de celda cerrada, de alta densidad, la cual puede obtenerse soplando aire hacia un lodo de alúmina y secando y calcinando a continuación a temperaturas en el rango de 540 a 1500°C. El carácter de celdas cerradas se logra mediante la estabilización del lodo de alúmina con amidas de ácido graso. Con el fin de fijar las partículas de alúmina en las paredes de las celdas y hacer la espuma más estable, a continuación se calcina a altas temperaturas.

20

Las espumas inorgánicas previamente mencionadas a base de silicato son de manera natural difícilmente inflamables. Sin embargo tienen por lo regular una densidad relativamente alta y una fragilidad.

- 25 De la DE 22 27 147 A1 y DE 25 20 079 A1 se conocen materiales sintéticos y espumas inorgánicas-orgánicas de alta resistencia, elasticidad, con forma estable al calor y baja inflamabilidad, los cuales pueden obtenerse mezclando una solución acuosa de silicato con un prepolímero orgánico que tiene grupos isocianato ubicados en los extremos o mediante reacción de una mezcla de sol acuosa de sílice y poliisocianato orgánico.

La WO 031018476 describe una espuma inorgánica elástica con una densidad de menos de 25 kg/m³ a base de un aluminosilicato con una proporción molar SiO₂ : Al₂O₃ de 20 : 1 a 1 : 1. El alto contenido de sal conduce durante la preparación a reacciones de ruptura de la cadena y, sin embargo, la estabilidad mecánica aún no es suficiente. El alargamiento a la rotura para la espuma se encuentra por debajo de 1 %.

30

La WO 2007/048729 describe una espuma de silicato pobre en sodio con una densidad de menos de 25 kg/m³ para el aislamiento térmico o la insonorización. La espuma de celdas abiertas se obtiene mezclando una dispersión de partículas de SiO₂, las cuales tienen un diámetro promedio de partícula en el rango de 1 a 100 nm, con un surfactante y un agente propelente a temperaturas por debajo de 50°C y espumando la mezcla mediante calentamiento a una temperatura en el rango de 60 a 100°C o por despresurización. La estabilidad mecánica de la espuma se desarrolla mediante un proceso de sinterización a temperaturas por encima de 200°C.

35

En la WO2008/132110 se propone realizar una saponificación parcial de partículas de SiO₂ coloidales con hidróxido de metal alcalino para mejorar la capacidad de espumarse.

40

Debido a su alta estabilidad térmica, carácter no combustible y sus pequeñas fracciones volátiles, son interesantes las espumas inorgánicas flexibles. Sin embargo, para muchas aplicaciones, las espumas propuestas hasta ahora no muestran la elasticidad deseada.

- 45 La DE 10 2004 006 563 A1 describe un método para la preparación de espumas híbridas orgánicas – inorgánicas en el que un aluminosilicato amorfo se espuma con un surfactante adicionando un compuesto de silicio orgánico y se cura con una solución de silicato de metal alcalino como agente de curado para el aluminosilicato. Como agente de espuma se usan peróxidos o aluminio. Las espumas híbridas deben mostrar una absorción de agua reducida, una resistencia a la abrasión elevada y una absorción de ruido mejorada.

ES 2 382 525 T3

La WO 2008/007187 describe un material híbrido a partir de un polímero espumado, principalmente poliuretano y un aglutinante inorgánico como yeso o cemento con buen efecto aislante térmico y acústico, permeabilidad al vapor de agua, buena conducta antiincendios y buena adhesividad al concreto y al mortero.

5 Es objeto fundamental de la invención proporcionar una espuma no combustible de baja densidad, que se distinguiera no solo por buenas propiedades de aislamiento térmico e insonorización sino también por una elasticidad mejorada y que, de esta manera, fuera fácilmente manejable y procesable. Además, el método para la preparación de la espuma debería hacer posible una resistencia mecánica suficiente incluso sin el paso de sinterización que tiene altos costes energéticos.

10 Por consiguiente, se ha encontrado un método para la preparación de una espuma de silicato espumando una mezcla que contiene

10 a 90 % en peso, preferible 10 a 80 % en peso, particularmente preferible 40 a 70 % en peso de una dispersión acuosa A) de partículas de SiO₂, que tienen un diámetro de partícula promedio en el rango de 1 a 100 nm,

1 a 45 % en peso, preferible 5 a 30 % en peso, particularmente preferible 10 a 20 % en peso de un polímero B) con funciones amino, disuelto en agua

15 5 a 50 % en peso, preferible 10 a 50 % en peso, particularmente preferible 20 a 35 % en peso de un agente propelente C)

1 a 5 % en peso, preferible 2 a 3 % en peso de un emulsionante D)

0,01 a 5 % en peso, preferible 0,1 a 1 % en peso de un agente de reticulación capaz de reaccionar con el polímero B).

20 Los porcentajes en peso de los componentes A) y B) disueltos o dispersos en agua se refieren al sólido de estos componentes y la suma de A) hasta E) da como resultado 100 % en peso

Un método preferido para la preparación de la espuma de silicato de la invención comprende las etapas:

(a) mezclar una dispersión acuosa de partículas de SiO₂ A), las cuales tienen un diámetro de partícula promedio en el rango de 1 a 100 nm, con una solución acuosa del polímero B),

25 (b) Adición de un agente propelente C) y de un emulsionante D),

(c) Adición de un agente de reticulación E) capaz de reaccionar con el polímero B),

(d) Espumado de la mezcla obtenida según la etapa (c) calentando a una temperatura en el rango de 35 a 100°C o mediante despresurización.

30 Como una dispersión acuosa de partículas de SiO₂ A) se emplea preferiblemente una dispersión acuosa, coloidal de partículas de SiO₂, las cuales están hidroxiladas en la superficie. El diámetro de partícula promedio de las partículas de SiO₂ se encuentra en el rango de 1 a 100 nm, preferible en el rango de 10 a 50 nm. El área específica de las partículas de SiO₂ se encuentra por lo regular en el rango de 10 a 3000 m²/g. preferible en el rango de 30 a 1000 m²/g.

35 El contenido de sólidos de la dispersión de partículas de SiO₂ comercial depende del tamaño de partícula y se encuentra por lo regular en el rango de 10 a 60, preferible en el rango de 30 a 50 % en peso. Las dispersiones acuosas, coloidales, de partículas de SiO₂ pueden obtenerse mediante neutralización de silicatos de sodio diluidos con ácidos, intercambio iónico, hidrólisis de compuestos de silicio como, por ejemplo, alcoxisilanos, dispersión de silicato pirogénico o precipitación de gel.

40 El polímero B) es soluble en agua y se emplea en forma de una solución acuosa, preferible en una concentración de al menos 50 g/l, principalmente de al menos 100 g/l. Como polímero B) se emplea un polímero con funciones amino, principalmente una polivinilamina.

45 Agentes propelentes C) preferidos son compuestos orgánicos volátiles como, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres. Particularmente se prefieren hidrocarburos de C₄-C₈, principalmente butano, pentano o hexano. Los agentes propelentes se emplean preferiblemente en cantidades de 1 a 40, principalmente 5 a 26 % en peso, respecto de los sólidos.

Para emulsionar el agente propelente y para estabilizar la espuma se requiere la adición de un emulsionante o de una mezcla de emulsionantes D). Como emulsionantes D) pueden usarse surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros.

5 Surfactantes aniónicos adecuados son sulfonatos de óxido de difenileno, sulfonatos de alcano- y alquilbenceno, sulfonatos de alquilnaftalina, sulfonatos de olefina, sulfonatos de éter de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, ésteres de ácido alfa-sulfo-graso, sulfonatos de acilaminoalcano, isetonatos de acilo, carboxilatos de éter de alquilo, sarcosinatos de N-acilo, fosfatos de alquilo y de éter de alquilo. Como surfactantes no iónicos pueden emplearse de éteres de poliglicol de alquil fenol, éteres de poliglicol de alcohol graso, ésteres de poliglicol - ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros en bloques de EO/PO, óxidos de amina, ésteres de glicerina -
10 ácido graso, ésteres de sorbitano y alquilpoliglucósidos. Como surfactantes catiónicos se emplean sales de alquiltriamonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio. Los emulsionantes se adicionan preferiblemente en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, respecto de las partículas de SiO₂.

15 Como agente de reticulación E) son adecuados todos los compuestos capaces de reaccionar con el polímero B) soluble en agua. El polímero B) soluble en agua y el agente de reticulación E) se seleccionan de tal manera que la duración de la reacción a la temperatura de espumado hasta la conversión completa se encuentra en el rango de 1 a 30 segundos.

Como agentes de reticulación E) se prefiere emplear aldehídos, isocianatos, epóxidos, acrilatos, acrilamidas, ésteres, sulfonatos de divinilo, particularmente se prefiere glioxal.

20 Para una buena protección anti-incendio, la fracción de componentes orgánicos en la espuma híbrida inorgánica-orgánica debe ser lo más baja posible. La suma de los contenidos de sólido del polímero B) soluble en agua y del agente de reticulación E) se encuentran por lo tanto preferiblemente en el rango de 1 a 30 % en peso, particularmente preferible en el rango de 5 a 25 % en peso, respecto de la espuma de silicato.

25 La mezcla a espumarse puede contener además aditivos usuales como, por ejemplo, pigmentos y materiales de carga. Materiales de carga adecuados son, por ejemplo, minerales arcillosos como caolín, silicatos como aluminosilicato, sulfatos como sulfato de calcio o materiales de carga fibrosos como lana de vidrio o lana mineral. Para tinturar la estructura de silicato pueden usarse, por ejemplo, óxidos de metal como, por ejemplo, de hierro, cobre, cromo, manganeso, cobalto, níquel, selenio o de las tierras raras. Para mejorar el efecto aislante térmico pueden adicionarse absorbentes IR y/o reflectores, por ejemplo compuestos de cerio. La adición de óxido de boro, boratos, fosfatos o de óxidos de aluminio puede efectuarse para optimizar las propiedades térmicas, eléctricas o
30 mecánicas del esqueleto de silicato.

Para mejorar la capacidad de espumarse pueden adicionarse aditivos que incrementan la viscosidad, por ejemplo almidón o celulosas modificadas.

El agente propelente se dispersa en la mezcla en la etapa (b) preferiblemente a temperaturas por debajo de 50°C, particularmente preferible a temperaturas en el rango de 10 a 30°C.

35 El espumado de la mezcla obtenida de la etapa (c) puede efectuarse en la etapa (d) calentando a una temperatura en el rango de 35 a 100°C, preferiblemente en el rango de 60 a 90°C. El calentamiento puede realizarse mediante métodos usuales, por ejemplo con una incubadora, de aire caliente o de microondas. La de microondas es preferible porque hace posible un calentamiento particularmente homogéneo y rápido.

40 En otra forma de realización la mezcla se espuma en la etapa (d) por despresurización. De esta manera se logra la expansión del agente propelente y asimismo se forma una espuma sólida. La reducción de la presión también incluye que la mezcla se despresurice a una presión P1 a través de una boquilla hasta una presión P2 < P1, en cuyo caso P1 > 1 bar. En estas formas de realización no es obligatoriamente necesario un calentamiento para propósitos del espumado.

Para mejorar la estabilidad mecánica la espuma puede tratarse con una solución de alcóxidos silanos.

45 Para incrementar la estabilidad mecánica, después de la etapa (d), la espuma puede secarse a 100 hasta 140°C y en una etapa subsiguiente (e) sinterizarse a una temperatura por encima de 500°C, preferible en el rango de 550-800°C. Debido al uso del polímero B) soluble en agua y del agente de reticulación E) como componentes orgánicos, la espuma obtenida no debe sinterizarse necesariamente. La espuma se distingue por una alta elasticidad, un alargamiento a la rotura por encima de 5% y cumple con el ensayo de incendio A2 según DIN 4102.

50 A continuación de la etapa (e) la espuma inorgánica elástica obtenida puede impregnarse con colas usuales para fibras de vidrio, por ejemplo silanos. Este tratamiento posterior puede conducir a un mejoramiento de la estabilidad mecánica por la disminución de la sensibilidad al impacto sobre probeta entallada. La impregnación también puede

realizarse con una concentración elevada del agente de reticulación. La reticulación posterior puede elevar la estabilidad mecánica y reducir la capacidad de hincharse.

5 Un tratamiento posterior también puede emplearse para volver hidrófuga la espuma. Preferiblemente se emplean aquí productos de revestimiento hidrófugos que tienen una alta estabilidad a la temperatura y una baja capacidad como combustible, por ejemplo siliconas, siliconatos o compuestos fluorados.

En el proceso descrito se generan bloques o placas de espuma que pueden cortarse en formas cualesquiera.

La densidad de la espuma por lo regular es de 10 a 1000 kg/m³, preferible menos de 100 kg/m³, particularmente preferible se encuentra en el rango de 5 a 50 kg/m³.

10 La espuma que puede obtenerse según el método la invención tiene preferiblemente una estructura de celdas abiertas con una estructura de celdas abiertas medida según DIN ISO 4590, de más de 50 %, principalmente más de 80 %.

El diámetro de poro promedio se encuentra preferiblemente en el rango de 10 a 1000 μm, principalmente en el rango de 50 a 500 μm.

15 El punto de fusión o el punto de ablandamiento de la espuma de la invención se encuentran por debajo de 1600 °C, preferiblemente en el rango de 700 a 800°C. Pueden obtenerse espumas de silicato estables mecánicamente con un punto de fusión o de ablandamiento, su se parte de una dispersión acuosa, coloidal, de pequeñas partículas sólidas de dióxido de silicio.

20 La espuma que puede obtenerse de acuerdo con el método de la invención puede emplearse de múltiples maneras para el aislamiento térmico y la insonorización en la construcción y en el ensamble de coches, por ejemplo para el aislamiento térmico en la construcción de casas o como material de insonorización, por ejemplo en habitaciones con motores, en coches, aviones, trenes, barcos, etc. Los campos de aplicación se encuentran preferiblemente en sectores que requieren una alta estabilidad a la temperatura y una baja inflamabilidad, por ejemplo en quemadores de poros. El material también es adecuado para el aislamiento en el entorno de una fuerte radiación que descompone los materiales orgánicos a largo plazo, por ejemplo en centrales atómicas.

25 Además, la espuma que puede obtenerse según el método de la invención también es adecuada en aplicaciones en las que se emplean espumas aminoplásticas de celdas abiertas, por ejemplo para textiles ignífugos, tapizados, colchones, filtros y soportes de catalizador. Tiene una elasticidad a baja temperatura comparable con espumas aminoplásticas de celdas abiertas. Como agente para pulir se distingue por una alta dureza y abrasividad para superficies muy duras.

30 **Ejemplo 1:**

35 A 25 g de una dispersión acuosa coloidal de dióxido de silicio (diámetro de partícula promedio 30 nm, contenido de sólidos 45 % en peso) se adicionaron 30 g de una solución acuosa de polímero a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido de sólidos 10 % en peso). Después se disolvieron 0,55 g de un surfactante no iónico a base de alquilpoliglucósido y se dispersaron y 6 g de pentano revolviendo intensamente. A continuación se adicionaron 0,03 g de glioxal. Calentando en un horno microondas a cerca de 80°C se generó un bloque de espuma. Después de secar a continuación a 100°C la espuma tenía una densidad de 50 g/l y mostró una resistencia mecánica y un alargamiento a la rotura.

Ejemplo 2:

40 A 35 g de una dispersión acuosa coloidal de dióxido de silicio (diámetro de partícula promedio 30 nm, contenido de sólidos 45 % en peso) se adicionaron 30 g de una solución de polímero acuosa a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido de sólidos 10 % en peso) y 5g de silicato de aluminio. Después se disolvieron 0,55 g de un surfactante no iónico a base de alquilpoliglucósido y se dispersaron 6 g de pentano revolviendo intensamente. A continuación se adicionaron 0,03 g de glioxal. Calentando en el horno microondas a cerca de 80°C se generó un bloque de espuma. Después de secar a continuación a 100 °C, la espuma tenía una densidad de 40 g/l.

45

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una espuma de silicato espumando una mezcla que contiene
- 10 a 90 % en peso de una dispersión acuosa de partículas de SiO₂ A), las cuales tienen un diámetro de partícula promedio en el rango de 1 a 100 nm,
- 5 1 a 45 % en peso de un polímero B) con funciones amino disuelto en agua
- 5 a 50 % en peso de un agente propelente C)
- 1 a 5 % en peso de un emulsionante D)
- 0,01 a 5 % en peso de un agente de reticulación E) capaz de reaccionar con el polímero B),
- 10 en cuyo caso los porcentajes en peso de los componentes A) y B) se refieren al sólido y la suma de A) hasta E) da como resultado 100 % en peso.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- (a) mezclar una dispersión acuosa de partículas de SiO₂ A), las cuales tienen un diámetro de partícula promedio en el rango de 1 a 100 nm, con una solución acuosa del polímero B),
- (b) adicionar un agente propelente C) y un emulsionante D) y dispersar el agente propelente,
- 15 (c) adicionar un agente de reticulación E) capaz de reaccionar con el polímero B),
- (d) espumar la mezcla obtenida después de la etapa (c) calentando a una temperatura en el rango de 35 a 100°C o mediante despresurización.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplea una polivinilamina como polímero con funciones de amino.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como emulsionante D) se emplea un alquilpoliglucósido, éter sulfato de alquilo o fosfato de éter de alquilo.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como agente propelente C) se emplea un hidrocarburo de C₄-C₈.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como agente de reticulación E) se emplea un dialdehído.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a la dispersión acuosa de partículas de SiO₂ A) se adiciona almidón o celulosa modificada.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la suma de las fracciones de sólidos del polímero B) y del agente de reticulación E) se encuentran en el rango de 1 a 30 % en peso, respecto de la espuma de silicato.
- 30 9. Espuma de silicato que puede obtenerse según un método de acuerdo con la reivindicación 1 a 8, caracterizado porque tiene una densidad en el rango de 5 a 50kg/m³.
10. Espuma de silicato según la reivindicación 9, caracterizada porque tiene una estructura de celdas abiertas según DIN ISO 4589 de más de 50 %.
- 35 11. Uso de la espuma según la reivindicación 9 o 10 para el aislamiento térmico o la insonorización.
12. Uso de la espuma según la reivindicación 9 o 10 para propósitos de limpieza o de pulimento.