

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 748**

51 Int. Cl.:

B01J 19/00 (2006.01)

C08J 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09726126 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2012 EP 2259869**

54 Título: **Espumas de polímero**

30 Prioridad:

27.03.2008 EP 08153412

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

14.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE y
UNIVERSITE OF PARIS 7 (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RANFT, MEIK;
ALTEHELD, ARMIN;
GUERIN MOREIRA, ANDRE;
DRENCKHAN, WIEBKE;
VAN DER NET, ANTJE;
GRYSON, ALEXANDER y
ELIAS, FLORENCE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 395 748 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

La invención se refiere a un método mejorado para la producción de espumas ordenadas de polímero a partir de precursores emulsificantes de espuma con método microfluidicos y las correspondientes espumas de polímero producidas así como su empleo.

Las espumas de polímero tienen múltiples usos, por ejemplo para aislamiento térmico, para la atenuación mecánica, para la absorción de sonido, como materiales de empaque o por ejemplo como polimerizados entrelazados superabsorbentes que absorben agua. A partir de la WO 97/17397 se conocen polimerizados entrelazados en forma de espuma que absorben agua, que son obtenidos mediante la producción de espuma de una mezcla que puede polimerizar, la cual contiene entre otros, monómeros monoetilénicamente insaturados donde la formación de espuma ocurre mediante la dispersión de finas burbujas de un gas inerte y polimerización de la mezcla en espuma con formación de un hidrogel en forma de espuma. La producción de la espuma ocurre en ello separadamente de la polimerización, donde la producción puede ser ejecutada por ejemplo en aparatos industriales, que son conocidos para la producción de espumas de urea-formaldehído o en el caso básico en un robot de cocina convencional, que está dotado con batidores. A partir de la WO 00/52087 se sabe primero incorporar un gas inerte en la mezcla acuosa que puede polimerizar para la formación de espuma de una mezcla acuosa que puede polimerizar y a continuación liberar la presión de ella hasta presión atmosférica. A partir de la WO 99/44648 se sabe neutralizar con alcanolaminas los monómeros monoetilénicamente insaturados empleados para la producción de una espuma.

La WO 03/045541A describe un método para la producción de espumas monomodales, en el cual entra en contacto un primer fluido con un segundo fluido bajo condiciones del método microfluidico y forman espuma. No se menciona la producción de espumas de polímero a base de monómeros monoetilénicamente insaturados.

Según este método, concretamente es posible la producción de una espuma de polímero con composición química definida. Existe sin embargo la necesidad de mejorar el control focalizado de la morfología las espumas.

Ya se conoce el empleo del método microfluidico para la producción de micropartículas. Los métodos microfluidicos son ya descritos básicamente en G. M. Whiteside, The Origins and the Future of Microfluidics, Nature 442, 368-372 (2006); M. Hashimoto, P. Garstecki, and G.M. Whitesides, Synthesis of Composite Emulsions and Complex Foams with the use of Microfluidic Flow-Focusing Devices, small 3 (10), 1792-1802 (2007); J.D. Tice, H. Song, A.D. Lyon, and R.F. Ismagilov, Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers, Langmuir 19, 9127- 9133 (2003); A.M. Ganan-Calvo and J.M. Gordillo, Perfectly Monodisperse Microbubbling by Capillary Flow Focusing, Phys. Rev. Lett. 87 (27), 274501-1 - 274501-4 (2001); S.L. Anna, N. Bontoux, and H.A. Stone, Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels, Appl. Phys. Lett. 82 (3), 364-366 (2003).

El método microfluidico y los componentes para ello empleados de la técnica de micrométodos se distinguen por las siguientes características: pequeñas longitudes características en el rango inferior a milímetros (pocos a algunos cientos de micrómetros), por ejemplo de 10 a 1000 micrómetros, en particular de 100 a 750 micrómetros, con volúmenes pequeños (en el rango de 1 nano a 1 femtolitros) de las burbujas generadas, lo cual condiciona una elevada relación superficie a volumen, de preferiblemente por lo menos $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y además números Reynolds extremadamente pequeños inferiores a 1000, en particular entre 1 y 1000, preferiblemente entre 1 y 250, en particular entre 1 y 100. Esto tiene como consecuencia corrientes laminares puras, de modo que la mezcla de soluciones químicas está limitada a procesos difusos puros (en lugar de cinéticos). Los tiempos de permanencia de sustancias en aparatos microfluidicos son en general muy cortos (fracciones de segundo), sin embargo pueden ser ajustados como se desee al propósito de la reacción.

Ya es conocido producir partículas monodispersas de tamaño y morfología definidos con métodos microfluidicos, ver por ejemplo W. Jeong, J. Kim, S. Kim, S. Lee, G. Mensing, and D.J. Beebe, Hydrodynamic microfabrication via "on the fly" photopolimerization of microscale fibers and tubes, Lab Chip 4, 576-580 (2004); V. Hessel, C. Serra, H. Löwe y G. Hadziioannou, Polimerisationen in mikrostrukturierten Reaktoren: Ein Überblick, Chem. Ing. Tech. 77 (11), 1693-1714 (2005); S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H.A. Stone, P. Garstecki, D.B. Weibel, I. Gitlina, and G.M. Whitesides, Generation of Monodisperse Particles by Using Microfluidics: Control over Size, Shape, and Composition, Angew. Chem. 117, 734-738 (2005); Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P.C. Lewis, and E. Kumacheva, Polymer Particles with Various Shapes and Morphologies Produced in Continuous Microfluidic Reactors, J. Am. Chem. Soc. 127, 8058-8063(2005); M. Seo, Z. Nie, S. Xu, M. Mok, P.C. Lewis, R. Graham, and E. Kumacheva, Continuous Microfluidic Reactors for Polymer Particles, Langmuir 21, 11614-11622 (2005); S. Abraham, E.H. Jeong, T. Arakawa, S. Shoji, K.C. Kim, I. Kim, and J.S. Go, Microfluidics assisted synthesis of well-defined spherical polymeric microcapsules and their utilization as potential encapsulants, Lab Chip 6, 752-756 (2006); H. Zhang, E. Tumarkina, R. Peerani, Z. Nie, R.M.A. Sullan, G.C. Walker, and E. Kumacheva, Microfluidic Production of Biopolymer Microcapsules with Controlled Morphology, J. Am. Chem. Soc. 128, 12205-12210 (2006); J.L. Steinbacher et al.,

- 5 Rapid Self-Assembly of Core-Shell Organosilicon Microcapsules within a Microfluidic Device, J. Am. Chem. Soc. 128, 9442-9447 (2006); J.-W. Kim, A.S. Utada, A. Fernandez-Nieves, Z. Hu, and D.A. Weitz, Fabrication of Monodisperse Gel Shells and Functional Microgels in Microfluidic Devices, Angew. Chem. 119, 1851-1854 (2007); C. SERRA, N. Berton, M. Bouquey, L. Prat, and G. Hadziioannou, A Predictive Approach of the Influence of the Operating Parameters on the Size of Polymer Particles Synthesized in a Simplified Microfluidic System, Langmuir 23, 7745-7750 (2007).

A partir de la US 2007/0054119 A1 se conoce ya emplear sistemas y técnicas microfluídicos para la producción de partículas monodispersas, las cuales contienen metal y/o nylon, donde puede conducirse un precursor de polímeros en un canal microfluídico con formación de partículas y ser curado en el canal.

- 10 A partir de la WO 2005/103106 A1 se sabe además producir partículas de polímero de forma y morfología definidos, mediante inyección de diferentes fluidos en un canal microfluídico, y curado.

La invención basó el objetivo en poner a disposición espumas mejoradas de polímero con estructura y morfología definidas así como en particular métodos para su producción.

La invención se refiere a un método para la producción de espuma de polímero mediante

- 15 1. Puesta en contacto de una solución L1 que contiene por lo menos un compuesto que puede polimerizar, el cual es un monómero monoetilénicamente insaturado, y un solvente L así como dado el caso por lo menos una solución L2 que contiene compuesto que puede polimerizar y un solvente que puede ser igual o diferente al solvente L1 con

- 20 2. Uno o varios gases G que no son solubles o lo son sólo parcialmente en los solventes empleados, donde por lo menos una de las soluciones contiene un emulsificante u otras sustancias auxiliares, con formación de una espuma mediante formación de pasaderas y/o paredes a través de las soluciones, las cuales incluyen el gas G como burbujas y

3. Polimerización en una subsiguiente etapa del método caracterizada porque las soluciones así como el gas G entran en contacto bajo condiciones de método microfluídico con formación de burbujas del gas G.

- 25 En una forma preferida de operar, se ponen en contacto las soluciones así como el gas G en un canal K de un microreactor, donde el gas G y las soluciones se mueven en una dirección de flujo común en el canal K.

- 30 En una forma preferida de operar, antes de la salida en porciones del canal de salida K, el gas G está rodeado completamente por el compuesto que puede polimerizar. Esto puede ser garantizado adicionalmente mediante la disposición previa de un canal de mezcla MK. El canal de salida K tiene preferiblemente un diámetro de algunos micrómetros hasta algunos cientos de micrómetros y una longitud, que corresponde a varias veces el diámetro elegido. La elección del diámetro del canal influye en el tamaño de las burbujas generadas del gas G, mientras que una longitud de canal elegida de modo adecuado garantiza la monomodalidad de las burbujas y adicionalmente una suficiente mezcla de las sustancias químicas. El diámetro del canal de mezcla MK (cuando está presente) debería ser varias veces más grande que el canal de salida.

- 35 En el marco de esta invención, se entiende por polimerizaciones las que son adecuadas para la formación de macromoléculas, mediante polimerizaciones de monómeros insaturados por ruptura del doble enlace y formación de cadenas largas de los monómeros polimerizados.

Se entienden por polímeros los compuestos de elevado peso molecular obtenidos en la polimerización; por monómeros se entienden los correspondientes compuestos de partida de bajo peso molecular.

Las condiciones del método microfluídico son en particular caracterizadas por los siguientes parámetros:

- 40 1. Una pequeña longitud característica del canal de mezcla MK (cuando está presente) y un pequeño diámetro del canal de salida K (preferiblemente 10 micrómetros a 1000 micrómetros, en particular 100 micrómetros a 750 micrómetros), de modo que el proceso de difusión pueda conducir a una suficiente mezcla íntima de las sustancias químicas.

2. Un pequeño volumen interno, en general en el orden de magnitud de 1 milímetro cúbico a 1 centímetro cúbico;

- 45 3. Combinación de los materiales de partida en el reactor mediante enfoque de las corrientes, en la cual el gas G y soluciones L emergen a través del estrecho canal de salida K, cuyo diámetro corresponde a unos micrómetros hasta unos cientos de micrómetros y cuya longitud corresponde a varias veces el diámetro.

En una forma de operar de la invención, se conduce el método en un reactor, el cual exhibe admisiones separadas para las soluciones L y el gas así como un canal de salida K. La figura 1 muestra un reactor correspondiente de un bloque 1 con los accesos 2 y 3 para las soluciones L y el acceso 4 para el gas G, un canal de mezcla MK para las soluciones y el gas G así como el canal de salida K.

- 5 Evidentemente, para la producción de mayores rendimientos de tales reactores es posible conectar en paralelo o combinar con un reactor de haz.

La invención se refiere además según el método acorde con la invención a espumas de polímero que pueden ser producidas, que se caracteriza por al menos uno de los siguientes parámetros:

- 10 1. El tamaño de las burbujas de gas está en el rango de algunos micrómetros (por ejemplo 10 μm) a algunos milímetros (por ejemplo 2 mm). Esto es adecuado sobre todas las cosas para la generación de espumas monomodales con una polidispersidad extraordinariamente pequeña (2-5%).

2. La densidad de la espuma de polímero es determinada exactamente (en el marco de la inexactitud del aparato) mediante las tasas de flujo del gas G y las soluciones L y de allí que puede ser elegida de cualquier manera y es por ejemplo de 10^{-5} a 10^2 g/cm^3 , en particular 5×10^{-3} a 1 g/cm^3 .

- 15 3. Puesto que, dependiendo de la estabilidad de la espuma, la polimerización precede un estado que puede extenderse en el tiempo, en el cual la fase continua es líquida y poco viscosa, pueden ordenarse las burbujas de gas en su estructura de equilibrio físico. Sobre todas las cosas, espumas monomodales con elevado contenido de líquido forman entonces estructuras ordenadas de espuma ("empaquetado de esferas" denso). Subsecuentemente (y antes de la polimerización) de éstas puede eliminarse el líquido mediante la aplicación de baja presión, para reducir
20 adicionalmente la densidad de la espuma.

En una forma de operar se emplean mezclas l acuosas que pueden polimerizar que contienen los siguientes componentes:

(A) monómero monoetilénicamente insaturado,

(B) entrelazador,

- 25 (C) iniciador,

(D) emulsificante,

(G) gas

(L) solvente

(I-A) monómeros para las mezclas acuosa que pueden polimerizar

- 30 De acuerdo con la invención se procesa una mezcla acuosa que puede polimerizar con una unidad microfluídica hasta dar una espuma que es estable al procesamiento y puede ser conformada de cualquier manera. La mezcla acuosa que puede polimerizar contiene como componentes (A) por ejemplo monómeros monoetilénicamente insaturados de ácidos carboxílicos lineales o ramificados o sus anhídridos o carboxamidas o ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes lineales o ramificados o ácidos alquil o arilsulfónicos monoetilénicamente insaturados.

- 35 Se pueden emplear ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido itacónico y anhídrido itacónico, ácido citracónico y ácido acilamidoglicólico. También son adecuados ácidos alquil o arilsulfónicos etilénicamente insaturados, como ácido
40 vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmetacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido vinilbencenosulfónico, ácido acilamidoetansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, 2-sulfoetilacrilato, 2-sulfoetilmetacrilato, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico.

- 45 Como monómeros del grupo (I-A) entran además en consideración carboxamidas o ésteres de ácidos carboxílicos o nitrilos de los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturado arriba mencionados. En particular los ésteres de ácidos carboxílico con alcoholes lineales o ramificados, por ejemplo grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo o cicloalquilo C_5 a C_{10} cíclicos, como los radicales ciclopentilo o ciclohexilo. Además

carboxamidas, como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, o nitrilos, como acrilonitrilo así como dienos C₄ a C₈ conjugados, como 1,3-butadieno e isopreno.

5 Además entran en consideración monómeros que exhiben por lo menos un grupo hidroxilo, cetona y/o silano en la cadena lateral. Entran en consideración en particular hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polietileno(met)acrilato, acetoacetoximetacrilato y polivinilalcohol. A 25°C su solubilidad en agua está comúnmente por encima de 100g/1000 cm³ de agua. Además son de mencionar glicidil(met)acrilato, acetacetoximetacrilato, ureidoetilmetacrilato, acrilamidoetileno, N,N'-bis(acrilamidoetil)etileno.

10 Así mismo pueden ser copolimerizados silanos, que contienen dobles enlaces olefínicos, por ejemplo vinilsilanos o metacriloxialquilsilanos. Además pueden introducirse grupos silano según EP-A-0 640 629 mediante polimerización en presencia de epoxisilanos, por ejemplo glicidiloxipropiltrimetoxisilano, o según EP-A-0 327 376 mediante polimerización en presencia de mercaptoalquiltrisiloxisilano. Así mismo pueden emplearse como monómeros compuestos que están dotados de grupos N-metilol. Son ejemplos de tales compuestos la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida.

15 Para la producción de la espuma, los monómeros pueden ser empleados solos o en mezcla mutua. Adicionalmente se añade agua a la mezcla.

20 Las mezclas son dado el caso neutralizadas. Para la neutralización se emplean por ejemplo bases de metales alcalinos o amoníaco o aminas. Para la neutralización se emplean preferiblemente soda cáustica o potasa cáustica o N, N,N',N'-tetrametilendiamina. Sin embargo, la neutralización puede ser hecha también con ayuda de carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de potasio o hidrogenocarbonato de potasio u otros carbonatos, hidrogenocarbonatos.

(I-B) Entrelazador para las mezclas acuosas que pueden polimerizar

25 Como entrelazadores para las mezclas acuosas que pueden polimerizar entran en consideración monómeros que exhiben por lo menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados. Son ejemplos de tales monómeros N,N'-metileno-bisacrilamida, polietilenglicoldiacrilatos y polietilenglicoldimetacrilatos, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, etilenglicoldiacrilato, propilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, propilenglicoldimetacrilato, butanodioldiacrilato, hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, alilmetacrilato, diacrilatos y dimetacrilatos de polimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, alcoholes polivalentes esterificados dos o tres veces con ácido acrílico o ácido metacrílico, como glicerina o pentaeritritol, trialilamina, tetraalilendiamina, divinilbenceno, dialilftalato, polietilenglicoldiviniléteres de polietilenglicoles con un peso molecular de 106 a 4000, trimetilolpropanodialiléter, butandioldiviniléter, pentaeritritoltrialiléter y/o diviniletileno. Preferiblemente se emplean entrelazadores solubles en agua como por ejemplo N,N'-metileno-bisacrilamida, polietilenglicoldiacrilatos y polietilenglicoldimetacrilatos, que se derivan de productos de adición de 2 a 400 mol de óxido de etileno sobre 1 mol de un diol o poliol, viniléteres de productos de adición de 2 a 400 mol de óxido de etileno en 1 mol de un diol o poliol, etilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato o triacrilatos y trimetacrilatos de productos de adición de 6 a 20 mol de óxido de etileno en un mol de glicerina, pentaeritritoltrialiléter y/o divinilurea.

40 Como entrelazadores entran en consideración además aquellos compuestos que portan por lo menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos ácido carboxilo y sulfónico de los monómeros empleados del grupo (I-A). Los grupos funcionales adecuados fueron ya mencionados arriba, es decir grupos hidroxilo, amino, epoxi, isocianato, éster, amida y aziridino. Son ejemplos de tales entrelazadores etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerina, poliglicerina, propilenglicol, polipropilenglicol, copolimerizados de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, ésteres de sorbitan de ácido graso, ésteres etoxilados de sorbitan ácido graso, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, polivinilalcohol, sorbitol, poliglicidiléteres como etilenglicoldiglicidiléter, polietilenglicoldiglicidiléter, glicerindiglicidiléter, glicerinpoglicidiléter, diglicerinpoglicidiléter, poliglicerinpoglicidiléter, sorbitolpoglicidiléter, pentaeritritolpoglicidiléter, propilenglicoldiglicidiléter y polipropilenglicoldiglicidiléter, compuestos de poliaziridina como 2,2-bishidroximetilbutanoltris[3-(1-aziridinil)propionato], 1,6-hexametilendietileno, difenilmetan-bis-4,4'-N,N'-dietileno, compuestos de halogenoepóxido como epoclorhidrina y α-metilfluorhidrina, poliisocianatos como 2,4-tolulendiisocianato y hexametildiisocianato, alquilcarbonatos como 1,3-dioxolan-2-ona y 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, aminas policatiónicas como productos de condensación de dimetilamina con epoclorhidrina, homo y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio así como homo y copolimerizados de dimetilaminoetil(met)acrilato, que pueden estar dado el caso transformados en cuaternarios con cloruro de metilo.

55 Otros entrelazadores adecuados son los iones metálicos polivalentes, que están en capacidad de formar entrelazamientos iónicos. Son ejemplos de tales entrelazadores los iones de magnesio, calcio, bario y aluminio. Éstos entrelazadores son añadidos a la solución acuosa que puede polimerizar, por ejemplo como hidróxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos. Un entrelazador particularmente preferido de este tipo es el aluminato de sodio.

Otros entrelazadores adecuados son las bases multifuncionales, que asimismo están en capacidad de formar entrelazamientos iónicos, por ejemplo poliaminas o sus sales cuaternarias. Son ejemplos de poliaminas etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y polietileniminas así como polivinilaminas con masas molares de en cada caso hasta 400000.

5 (I-C) Iniciadores para las mezclas acuosas que pueden polimerizar

Como iniciadores de polimerización pueden emplearse todos los compuestos que se descomponen en radicales bajo las condiciones de polimerización, por ejemplo peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfatos, compuestos azo y los así denominados catalizadores redox. Se prefiere el empleo de iniciadores solubles en agua. También es posible la iniciación de una polimerización mediante el efecto de radiación de electrones sobre la mezcla acuosa que puede polimerizar. Sin embargo, la polimerización puede ser provocada también en ausencia de iniciadores del tipo mencionado arriba, mediante el efecto de radiación rica en energía en presencia de fotoiniciadores. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diferentes iniciadores de polimerización, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio o potasio. Pueden emplearse mezclas de peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato de sodio en cualquier proporción. Son peróxidos orgánicos adecuados por ejemplo acetilacetona-peróxido, metilacetona-peróxido, tert.-butilhidroperóxido, cumenohidroperóxido, tert.-amilperpivalato, tert.-butilperpivalato, tert.-butilperneohecanoato, tert.-butilperisobutirato, tert.-butilper-2-etilhexanoato, tert.-butilperisononanoato, tert.-butilpermaleato, tert.-butilperbenzoato, di-(2-etilhexil)-peroxidicarbonato, dicitclohexilperoxidicarbonato, di-(4-tert.-butilciclohexil) peroxidicarbonato, dimiristilperoxidicarbonato, diacetilperoxidicarbonato, alilperéster, cumilperoxineodecanoato, tert.-butilper-3,5,5-trimetilhexanoato, acetilciclohexilsulfonilperóxido, dilaurilperóxido, dibenzoilperóxido y tert.-amilperneohecanoato. Son iniciadores de polimerización particularmente adecuado los iniciadores Son iniciadores de polimerización particularmente adecuados los iniciadores azo solubles en agua, por ejemplo dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilen)isobutiramidina, 2-(carbamoilazo) isobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2'-imidazolin-2-il)propano] y ácido 4,4'-azobis-(4-cianovaleriánico).

25 Como iniciadores entran en consideración además catalizadores redox. Los catalizadores redox contienen como componente oxidante por lo menos uno de los percompuestos arriba indicados y como componente reductor por ejemplo ácido ascórbico, glucosa, sorbosa, hidrogenosulfito, sulfito, tiosulfato, hiposulfito, piosulfito o sulfuro de amonio o metal alcalino, sales metálicas como iones de hierro II o iones de plata o hidroximetilsulfoxilato de sodio.

30 Cuando se produce la polimerización por la acción de radiación rica en energía, se emplean comúnmente como iniciadores los denominados fotoiniciadores. Para esto, pueden ser por ejemplo los denominados productores de escisión en α , sistemas de sustracción o también azidas. Son ejemplos de tales iniciadores los derivados de benzofenona como cetona Michlers, derivados de fenantreno, derivados de fluoreno, derivados de antraquinona, derivados de tioxantona, derivados de cumarina, benzoinéter y sus derivados, compuestos azo como los formadores de radicales arriba mencionados, hexaarilbisimidazoles sustituidos u óxidos de acilfosfina. Son ejemplos de azidas: 2-(N,N-dimetilamino)-etil-4-azidocinnamato, 2-(N,N-dimetilamino)-etil-4-azidonaftilcetona, 2-(N,N-dimetilamino)-etil-4-azidobenzoato, 5-azido-1-naftil-2'-(N,N-dimetilamino)etilsulfona, N-(4-sulfonilazidofenil)maleinimida, N-acetil-4-sulfonilazidoanilina, 4-sulfonilazidoanilina, 4-azidoanilina, bromuro de 4-azidofenacilo, ácido p-azidobenzoico, 2,6-bis(p-azidobenziliden)ciclohexanona y 2,6-bis-(p-azidobenciliden)-4-metilciclohexanona.

(I-D) Emulsificantes y otras sustancias auxiliares

40 Los emulsificantes son de importancia determinante para la producción y la estabilización de la espuma. Pueden emplearse emulsificantes aniónicos, catiónicos o no iónicos, que son mutuamente compatibles. Pueden emplearse emulsificantes de bajo peso molecular o también poliméricos (coloides protectores), donde se han enfatizado como ventajosas, combinaciones de diferentes o también similares tipos de emulsificantes. Además, para la estabilización de la espuma pueden emplearse partículas, en particular partículas de polímero y otros que se describen por ejemplo en WO 2007/068127 A1.

Los emulsificantes, coloides protectores o partículas pueden exhibir, independientemente de sus otras características, grupos adecuados, por ejemplo grupos etilénicamente insaturados, para tomar parte en la reacción de la polimerización, para ser incorporados en el polímero.

50 Los emulsificantes no iónicos que pueden ser utilizados son etoxilatos alifáticos de alcoholes de cadena larga, lineales o ramificados, amidas de ácidos grasos o aminas de ácidos grasos así como copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno o copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno con monómeros etilénicamente insaturados de (I-A) así como estireno. Se emplean preferiblemente etoxilatos de alcoholes de cadena larga como en particular de alcoholes grasos u oxoalcoholes. Son alcoholes adecuados los alcoholes C_8 a C_{36} , preferiblemente alcoholes C_{10} a C_{22} , particularmente preferido alcoholes C_{12} a C_{18} . El grado medio de etoxilación es típicamente de 3 a 80. Además pueden emplearse como emulsificantes no iónicos también alquilpoliglucósidos.

Otros emulsificantes convencionales son preferiblemente de naturaleza aniónica. Para esto se cuentan alquilsulfatos neutralizados C_8 a C_{12} , semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes C_{12} a C_{18} etoxilados lineales o ramificados con un grado medio de etoxilación de 2 a 80, ácidos alquilsulfónicos de C_{12} a C_{18} y ácidos alquilarilsulfónicos de C_8 a C_{18} o ésteres o semiésteres o ésteramidas de ácido sulfosuccínico. También pueden emplearse alquifosfatos o alquifosfonatos primarios o secundarios neutralizados o alquifosfatos o alquifosfonatos etoxilados con un grado medio de etoxilación de 2 a 80 y un radical alquilo C_{12} a C_{18} . Los emulsificantes están presentes preferiblemente como sales de sodio o potasio o amonio o en forma de sales sustituidas de amonio, como por ejemplo las sales de trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina.

En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, sustancias macromoleculares, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208) se encuentran otros emulsificantes adecuados.

También son adecuados emulsificantes catiónicos. Son ejemplos de ello aquí los productos de transformación en cuaternarios con dimetilsulfato, de 6,5 mol de óxido de etileno con 1 mol de oleilamina, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de lauriltrimetilamonio, bromuro de cetilpiridinio y los ésteres de ácido esteárico con trietanolamina transformados en cuaternarios con dimetilsulfato, que son empleados preferiblemente como emulsificantes catiónicos.

Además pueden emplearse también coloides protectores adecuados; solos o en combinación con los emulsificantes previamente mencionados, como por ejemplo copolimerizados que contienen polivinilalcoholes, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. En Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, vol. 14/1, sustancias macromoleculares, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420 se encuentra una detallada descripción de otros coloides protectores adecuados.

Las mezclas acuosas que pueden polimerizar pueden contener dado el caso por lo menos un promotor de disolución. Para ello, deberían entenderse solventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo alcoholes, glicoles, polietilenglicoles o bien monoéteres derivados de ellos, donde los monoéteres no contienen ningún doble enlace en la molécula. Son éteres adecuados metilglicol, butilglicol, butildiglicol, metildiglicol, butiltriglicol, 3-etoxi-1-propanol y glicerimonometileter.

Dado el caso, la mezcla acuosa que puede polimerizar puede contener espesantes, estabilizadores de espuma, reguladores de polimerización, materiales de relleno y formadores de núcleo de célula. Se emplean espesantes por ejemplo para la optimización de la estructura de la espuma y para el mejoramiento de la estabilidad de la espuma. Con ello se alcanza un encogimiento tan sólo muy bajo de la espuma durante la polimerización. Como agentes espesantes entran en consideración todos los polímeros naturales y sintéticos conocidos para el efecto, que elevan fuertemente la viscosidad de un sistema acuoso. Para ello pueden ser polímeros naturales y sintéticos solubles en agua o que pueden hinchar en agua. Como espesantes son adecuadas también las sustancias superabsorbentes en polvo. Por ejemplo en las publicaciones de R.Y. Lochhead y W.R. Fron, Cosmetics & Toiletries, 108, 95-135 (Mai 1993) y M.T. Clarke, "Rheological Additives" en D. Laba (ed.) "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries", Cosmetic Science and Technology Series, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993 se encuentra una lista detallada de los espesantes. Como polímeros sintéticos solubles en agua o que pueden hinchar en agua que entran en consideración como agentes espesantes, están por ejemplo polimerizados de alto peso molecular de los monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen grupos ácidos arriba descritos. Tales espesantes son por ejemplo homopolimerizados de alto peso molecular de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o copolimerizados ligeramente entrelazados de ácido acrílico y/o metacrílico y un compuesto, que contiene por lo menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados, por ejemplo butandioldiacrilato. Además son adecuados polimerizados de alto peso molecular de acrilamida y metacrilamida o copolimerizados de ácido acrílico y acrilamida con masas molares superiores a 1 millón. Tales copolimerizados son conocidos como agentes espesantes. También se conocen como espesantes polietilenglicoles de alto peso molecular o copolimerizados de etilenglicol y propilenglicol, así como son espesantes conocidos los polisacáridos de alto peso molecular como almidón, goma guar, goma locust bean o derivados de sustancias naturales como éteres mixtos de carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y celulosa. Otro grupo de espesantes son productos insolubles en agua como dióxido de silicio finamente dividido, ácidos silícicos pirogénicos, ácido silícico precipitado en modificaciones hidrofílica o hidrófoba, zeolitas, dióxido de titanio, polvo de celulosa u otros polvos finamente divididos de polimerizados entrelazados diferentes de las sustancias superabsorbentes.

(I-G) Gases

Como gases se emplean preferiblemente aire, dióxido de carbono, helio, neón, argón, hexafluoruro de azufre y en particular nitrógeno. Además pueden emplearse hidrocarburos halogenados, por ejemplo diclorodifluorometano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano. Naturalmente es posible también emplear mezclas de estos gases.

(I-L) Solventes

Como solventes se emplean preferiblemente líquidos inertes respecto a los reactivos empleados, en particular agua.

Para la producción de espumas de poliuretano, en lugar de los monómeros etilénicamente insaturados indicados en (I-A) pueden emplearse también los precursores comunes de productos de poliadición y policondensación, por consiguiente por ejemplo diisocianatos y polioles.

- 5 En la producción acorde con la invención de espumas de poliuretano, en una primera etapa del método se produce espuma de una mezcla acuosa que puede polimerizar, en un método microfluídico.

- 10 En una forma de operar de la invención, la producción de la espuma ocurre en forma separada de la polimerización. También es posible iniciar la polimerización ya en la formación de espuma, y finalizar después de culminada la formación de espuma. Las espumas acordes con la invención aún no polimerizadas en la primera etapa son estables por un periodo de tiempo, por ejemplo hasta una hora, de modo que ellas pueden ser manipuladas sin problema.

- 15 Las mezclas en forma de espuma aún no polimerizadas puede ser llevadas en una forma adecuada por ejemplo para la siguiente polimerización, para producir los cuerpos moldeados deseados para una aplicación determinada. La espuma residual que posiblemente surge en el conformado de la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar puede ser retornada sencillamente al proceso. Por ejemplo, el material polimerizado en forma de espuma puede ser aplicado con espesor deseado sobre un material de soporte temporal, el cual de modo ventajoso está dotado con un revestimiento antiadherente. Por ejemplo la espuma puede aplicarse con raqueta sobre un sustrato. Otra posibilidad consiste en colocar dentro de moldes la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar, los cuales están revestidos asimismo con material antiadherente, y polimerizar allí la espuma.

- 20 Puesto que la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar exhibe un prolongado tiempo de vida, esta mezcla es adecuada también para la producción de materiales compuestos. De este modo por ejemplo la espuma que puede polimerizar producida según la generación de espuma por soplado, puede ser aplicada sobre un material permanente de soporte, por ejemplo láminas de polímero (por ejemplo láminas de polietileno, polipropileno o poliamida) o metales, fieltros, pelusa, tejidos, telas, fibras naturales o sintéticas, o sobre otra espuma. En la producción de los materiales compuestos puede ser ventajoso también en algunos casos aplicar la espuma que puede polimerizar en forma de determinadas estructuras o en diferentes espesores de capa sobre un material de soporte. Sin embargo, también es posible aplicar la espuma que puede polimerizar sobre capas de pelusa e impregnarlas de modo que la pelusa después de la polimerización es un componente integral de la espuma de polímero. La mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar obtenida en la primera etapa del método puede ser conformada también hasta dar grandes bloques y ser polimerizada. Los bloques pueden ser cortados después de la polimerización hasta dar pequeños cuerpos moldeados o ser aserrados. También pueden producirse estructuras de tipo sándwich, en lo cual una mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar es aplicada sobre un sustrato, se cubre la capa en forma de espuma con una lámina, fieltro, tela, tejido o fibra u otras espumas dado el caso de otro material diferente a la base empleada inicialmente, se aplica nuevamente espuma y dado el caso se cubre con otra lámina, fieltro, tejido, tela, fibra u otras espumas. El compuesto es entonces sometido en la segunda etapa del método a la polimerización. Sin embargo pueden producirse también estructuras tipo sándwich con otras capas de espuma.

- 40 En la segunda etapa del método para la producción de espumas de polímero acordes con la invención, ocurre la polimerización de la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar. La polimerización puede ocurrir, dependiendo del iniciador empleado, por elevación de la temperatura, por acción de la luz, por irradiación, con rayos de electrones o también por elevación de la temperatura y acción de la luz. Para elevar la temperatura de la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar, pueden aplicarse todos los métodos comunes en la técnica, por ejemplo poner en contacto la espuma con placas que puede ser calentadas por acción de la radiación infrarroja sobre la espuma que puede polimerizar o calentamiento con ayuda de microondas. En el caso de que debieran producirse capas gruesas de una espuma de polímero, por ejemplo espumas con espesores de varios centímetros, es particularmente ventajoso el calentamiento del material en forma de espuma que puede polimerizar, con ayuda de un microondas, porque por esta vía puede alcanzarse calentamiento relativamente homogéneo.

La polimerización ocurre por ejemplo a temperaturas de 20 a 180, preferiblemente en el rango de 20 a 100°C.

- 50 En la iniciación de la polimerización mediante el efecto de la luz sobre el material en forma de espuma que puede polimerizar, pueden emplearse todos los sistemas convencionales de exposición en tanto su espectro de emisión esté adaptado al fotoiniciador empleado. En un inicio de la polimerización mediante exposición, se emplea ventajosamente una combinación de un fotoiniciador y un iniciador térmico o/y también un fotoiniciador, el cual pueda actuar también como iniciador térmico, por ejemplo iniciadores azo. Puesto que durante la polimerización la espuma se calienta fuertemente por el elevado calor de polimerización, se alcanza de este modo un curso

particularmente rápido y efectivo de la reacción de polimerización. En la iniciación por acción de la luz la temperatura de polimerización está en el rango de 0 a 150, preferiblemente 10 a 100°C.

Es de ver una ventaja esencial del método acorde con la invención, que la polimerización transcurre bajo amplia conservación de la estructura de la mezcla acuosa en forma de espuma que puede polimerizar, es decir que la espuma que puede polimerizar cambia su volumen sólo de manera no esencial durante la polimerización. La reacción de polimerización es influenciada por la temperatura de inicio, la técnica de iniciación o la remoción de calor. A tal efecto, la temperatura de polimerización es controlada preferiblemente de modo que se evite la ebullición de la mezcla acuosa que puede polimerizar. Con el avance de la polimerización tiene lugar una estabilización de la espuma de polímero como consecuencia de la creciente formación de gel. Después de terminar la polimerización está presente un hidrogel en forma de espuma que tiene un contenido de agua de 30 a 80 % en peso. Dependiendo del método, pueden producirse espumas de polímero de célula cerrada o abierta.

Para el empleo de la espuma de polímero como material superabsorbente es deseable una humedad residual de 1 a 45, preferiblemente 15 a 35 % en peso. De allí que el hidrogel en forma de espuma que surge en la polimerización, es secado mayormente. Para obtener una espuma de polímero flexible, la espuma tiene que exhibir una cierta humedad residual. El contenido de agua depende fuertemente de la densidad de la espuma obtenida. Cuanto más alta sea la densidad, tanto más humedad residual se debe ajustar. De allí que puede tener sentido un límite superior absoluto de 35 a 45 % de agua. Si se polimeriza una carga con muy alto contenido de sólidos, lo cual genera una espuma de polímero con una densidad muy alta, puede incluso ser necesario humedecer la espuma de polímero después de la polimerización para lograr la flexibilidad necesaria.

La espuma de polímero puede ser secada con ayuda de toda técnica convencional, por ejemplo mediante calentamiento con una corriente de gas caliente, mediante aplicación de vacío, mediante radiación infrarroja o mediante calentamiento con radiación de microondas. La radiación de microondas se manifiesta como ventajosa aquí también nuevamente con el secado de cuerpos moldeados de gran volumen.

Según el método acorde con la invención se obtiene en general una espuma predominantemente o por lo menos parcialmente de celda abierta, la cual es relativamente dura y quebradiza. Es posible la producción de espumas de célula cerrada mediante ajuste de las condiciones de reacción, en particular con polimerización muy rápida.

Sin embargo, para muchas aplicaciones se requieren espumas que sean flexibles. Sin embargo, la espuma de polímero obtenida primero relativamente dura y quebradiza puede ser transformada en espuma flexible. Esto puede ocurrir con ayuda de plastificantes externos o mediante una acción de flexibilización interna.

Los plastificantes externos son componentes que adicionalmente a los componentes que forman gel, bien sea son añadidos a la mezcla de reacción antes de la formación de espuma o son aplicados posteriormente a la espuma de polímero. Como plastificantes entran en consideración por ejemplo sustancias hidrófilas e higroscópicas. En primera línea se alcanza una acción externa de flexibilización mediante el ajuste focalizado de un contenido determinado de agua residual. Además puede mejorarse la acción de flexibilización mediante el empleo por ejemplo de polioles como glicerina, polialquilenglicoles como polietilenglicoles o polipropilenglicoles, o emulsificantes catiónicos. Son emulsificantes catiónicos adecuados por ejemplo productos de reacción transformados en cuaternarios con dimetilsulfato, de 1 mol de oleilamina con 5 a 10 mol de óxido de etileno, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de lauriltrimetilamonio, bromuro de cetilpiridinio y ésteres de etanolamina de ácidos grasos de cadena larga como ésteres de ácido esteáricodietanolamina, ésteres de ácido estearicomonoetanolamina y ésteres de ácido estearincotrietanolamina, que son empleados preferiblemente como plastificantes externos.

Se entiende por acción interna de flexibilización de la espuma de polímero, el empleo de componentes con efecto plastificante, que están incorporados en la estructura de gel. Con esto puede tratarse de sustancias que portan grupos insaturados y están presentes en la polimerización como monómeros en la mezcla acuosa que puede polimerizar y que están incorporados a la estructura del gel o que reaccionan con el material que forma gel. Los plastificantes internos deberían provocar una reducción de la temperatura de transición al vidrio del polímero que constituye la espuma de polímero. Como plastificantes internos son adecuados por ejemplo olefinas, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ a C₅ etilénicamente insaturados y alcoholes monovalentes C₂ a C₃₀ o monoésteres de polietilenglicol o polipropilenglicol de ácidos carboxílicos C₃ a C₅ etilénicamente monoinsaturados. Para la acción interna de flexibilización son adecuados los monómeros (b), que reducen la temperatura de transición al vidrio del copolimerizado que se forma con los monómeros (a), por ejemplo vinilésteres de ácidos carboxílicos saturados que contienen por lo menos 4 átomos de C, alquilviniléteres con por lo menos 2 átomos de C en el grupo alquilo, vinillactamas y estirenos sustituidos con alquilo como etilestireno.

Puede ser deseable modificar posteriormente el grado de entrelazamiento de la espuma de polímero. Para alcanzar este objetivo, durante la polimerización pueden incorporarse por ejemplo posiciones de entrelazamiento latente mediante la adición de monómeros adecuados al gel, los cuales bajo las condiciones de la producción de espuma de polímero no conduzcan a reacciones de entrelazamiento, sin embargo bajo condiciones especiales que pueden ser

5 aplicadas posteriormente como por ejemplo mediante temperatura fuertemente elevada están en capacidad de formar otros puntos de entrelazamiento de la estructura del gel. Como ejemplos de tales monómeros pueden servir la introducción de compuestos que contienen grupos hidroxilo, los cuales a elevadas temperaturas es decir a temperaturas por encima de 150°C están en capacidad de reaccionar con grupos carboxilo en la estructura de la espuma de polímero. Son compuestos adecuados que exhiben posiciones de entrelazamiento por ejemplo hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, monoacrilatos de glicerina, monoacrilatos o monometacrilatos de polietilenglicoles con por lo menos 2 unidades de etilenglicol, monoacrilatos o monometacrilatos de polipropilenglicoles con por lo menos 2 unidades de propilenglicol y monometacrilatos de alcoholes monovalentes, por ejemplo hidroxibutilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato o glicerinmonometacrilato.

15 Como otra posibilidad de un entrelazamiento posterior homogéneo se ofrece la adición subsiguiente de reactivos de entrelazamiento, es decir compuestos que exhiben por lo menos dos grupos reactivos, que bajo condiciones adecuadas, por ejemplo mediante calentamiento temperaturas por encima de 70°C, están en capacidad de reaccionar con los grupos ácido del hidrogel en forma de espuma. En este caso es posible también alcanzar una modificación en la densidad de entrelazamiento no homogénea, controlado por penetración del entrelazador. Los entrelazadores adecuados forman con los grupos carboxilo de la matriz de polímero enlaces covalentes o iónicos. Los agentes de entrelazamiento adecuados son compuestos que exhiben por lo menos dos grupos funcionales del mismo o de diferente tipo, por ejemplo grupos hidroxilo, amino, amonio cuaternario, isocianato, epoxi, aziridino, éster o amido. Son agentes de entrelazamiento posterior preferidos los polialcoholes como glicerina o biseóxidos. La aplicación de agentes de entrelazamiento sobre el material en forma de espuma puede ocurrir por ejemplo mediante atomización, inmersión o separación en fase gaseosa.

25 La espuma de polímero acorde con la invención tiene por ejemplo una densidad de 0,001 a 1,8 g/cm³, preferiblemente 0,005 a 1 g/cm³. La densidad de las espumas de polímero es determinada en forma gravimétrica. A partir de una capa homogénea de espuma de polímero con un espesor definido entre 3 y 5 mm se cortan, por ejemplo con un cuchillo afilado, cuadrados con una longitud lateral de 5 cm. Se pesan esas muestras y el peso obtenido es dividido por el volumen calculado de las masas.

30 Para determinar la proporción que puede ser extraída de la espuma de polímero, se dispersa una muestra de espuma de polímero seca y molida en una solución de sal de cocina al 0,9 % en peso y se agita la dispersión por 1 hora. Después se separa por filtración el material en forma de espuma y se determina por titulación la cantidad de fracción extraída en el líquido que pasó el filtro.

35 La capacidad de absorción de agua de la espuma de polímero por gramo de espuma de polímero es determinada en piezas de espuma de polímero que tienen un espesor de 3 mm y pesan en cada caso 1 g. La prueba de retención ocurre según esto de acuerdo con la denominada prueba de bolsa de té. En ello, como líquido sirve una solución de sal de cocina al 0,9 % en peso. Se coloca 1 g del material en forma de espuma en la bolsa de té, que luego es cerrada. A continuación la bolsa de té es sumergida por un determinado tiempo en el líquido y después de un período de escurrimiento de 10 minutos se pesa de nuevo. Para el cálculo de la capacidad de absorción tiene que llevarse a cabo un ensayo ciego, en el cual se sumerge en la solución una bolsa de té sin espuma de polímero y se determina el peso de la bolsa de té después del período arriba indicado de escurrimiento de 10 minutos. La capacidad de absorción resulta entonces de la siguiente relación:

40 Capacidad de absorción =
$$\frac{\text{(peso de la bolsa de té con espuma de polímero - peso de la bolsa de té en el ensayo ciego)}}{\text{peso de la espuma de polímero pesada}}$$

La retención es determinada de la siguiente forma:

Igual forma de proceder que arriba, sólo que en lugar del escurrimiento de la bolsa de te, se aplica centrifugación por 3 min. en una centrífuga con una aceleración de 250 g.

45 Retención =
$$\frac{\text{(peso de la bolsa de té después de la centrifugación - peso de la bolsa de té en el ensayo ciego)}}{\text{peso de la espuma de polímero pesada}}$$

50 La velocidad de absorción (*Absorption Speed*, definida en lo que sigue como AS) fue calculada a partir de capas de espuma de polímero con un espesor homogéneo de 3 mm, cortando con ayuda de un cuchillo afilado muestras rectangulares con un peso de 1 g. Se colocaron esas muestras en una placa de Petri con 20 g del líquido de prueba. Con ayuda de un cronómetro se determinó el tiempo requerido por la espuma de polímero para absorber completamente el líquido de prueba. Se calculó la velocidad de absorción (AS) en g/g-sec:

$$AS = 20 \text{ g} / [l \text{ g} * \text{ tiempo medido (en seg.)}]$$

ES 2 395 748 T3

Además, con esta prueba se evalúa la homogeneidad de la absorción del líquido una escala de notas de 6 pasos. Las notas 1-6 tienen el siguiente significado:

1. La espuma de polímero hincha desde el comienzo de modo homogéneo.
2. La espuma de polímero hincha de modo homogéneo después de algunos segundos.
- 5 3. La espuma de polímero hincha de modo homogéneo después de 30 segundos.
4. La espuma de polímero hincha la mayor parte del tiempo de modo no homogéneo pero sólo una pequeña parte es afectada por ello.
5. La espuma de polímero hincha la mayor parte del tiempo de modo no homogéneo pero una parte esencial es afectada por ello.
- 10 6. La espuma de polímero hincha la totalidad del tiempo sólo en la superficie.

Receta para el líquido de prueba:

se disuelven en 1 litro de agua destilada las siguientes sales:

2,00 g KCl

2,00 g Na₂SO₄

15 0,85 g NH₄H₂PO₄

0,15 g (NH₄)₂HPO₄

0,19 g CaCl₂

0,23 g MgCl₂

Las sales empleadas tienen que ser anhidras.

20 Estabilidad de la espuma de polímero en el estado hinchado.

En virtud de las muestras obtenidas en la prueba de arriba se evaluó la estabilidad del material expandido según una escala de notas de 4 pasos. Las notas 1-4 significan en ello:

1. La espuma de polímero puede ser tomada intacta de la placa de Petri y puede ser curvada en 180° sin que ella se rasgue.
- 25 2. La espuma de polímero puede ser tomada intacta de la placa de Petri.
3. La espuma de polímero se rasga al retirarla de la placa de Petri.
4. La espuma de polímero se desintegra hasta dar un montón inconsistente de gel.

Las espumas de polímero que absorben agua descritas arriba pueden ser empleadas para todos los propósitos, para los cuales se emplean las espumas de polímero descritas en la literatura. Ellas son empleadas por ejemplo en artículos sanitarios, que son usados para la absorción de fluidos corporales y en materiales de vendaje para cubrir heridas. Ellas son adecuadas por ejemplo como componentes que absorben agua en pañales, toallas higiénicas y artículos para la incontinencia. Ellas pueden ser empleadas en forma de materiales compuestos. Las espumas de polímero pueden ser usadas además como materiales para sellar juntas, como agentes para el mejoramiento de pisos, como materiales sustitutos para pisos y como materiales de embalaje. Por ejemplo, en la WO-A-94/22502 se describen detalladamente modificaciones especiales de objetos que contienen espumas de polímeros. Las espumas de polímero son adecuadas además para la deshidratación de lodos, para la concentración de lacas acuosas como por ejemplo para la disposición de cantidades residuales de lacas o colorantes acuosos no consumidos, en lo cual se añaden por ejemplo espumas de polímero en polvo a los residuos acuosos hasta que ocurre una solidificación. Además, las espumas de polímero pueden ser empleadas para la deshidratación de aceites que contienen agua.

Elas pueden ser empleadas en las aplicaciones descritas arriba, por ejemplo en forma de un polvo con un diámetro promedio de partícula de 150 µm a 5 mm.

Debido a sus propiedades, las espumas descritas arriba pueden realizar diferentes funciones en artículos para higiene en la retención de fluidos corporales:

- 5 - adquisición
- distribución y/o
- retención.

10 La retención de los fluidos corporales es hecha completamente por las espumas, mientras que para las funciones de adquisición y distribución dado el caso pueden encontrar aplicación otros componentes como soporte en forma de capa sobre las espumas, como materiales no tejidos, fieltros de polipropileno, filtros de poliéster o materiales celulares modificados químicamente.

Los datos en porcentaje en los siguientes ejemplos significan porcentaje en peso, en tanto no se diga de otro modo en la relación.

Ejemplo:

15 En el reactor de microfluidos según la figura 1 con un diámetro del canal de salida de 550 µm se introdujeron las siguientes corrientes de materiales:

Q_{L1} : solución L1: 2 - 3,3 ml/minuto

Q_{L2} : solución L2: 2 - 3,3 ml/minuto

Q_G : Gas: 0,4 ml/minuto

20 Como gas se empleó aire o nitrógeno.

La relación de las soluciones L1 y L2 surge de la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Compuesto	Cantidad [g]	L1	L2
Acrilamida	20	X	-
N,N'-Metilenbisacrilamida	0,53	X	-
N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina	1,57	X	-
Óxido de etileno - productos de adición	0,18	X	-
Agua destilada	48	X	-
Peroxodisulfato de sodio	4	-	X
Óxido de etileno - productos de adición	0,18	-	X
Agua destilada	50	-	X

25 La polimerización comenzó una vez que los líquidos L1 y L2 estuvieron en contacto. Simultáneamente se formaron en la corriente de material vesículas del gas G suministrado en el canal de salida K, suspendidas y envueltas por las soluciones L1 y L2 y sus productos de reacción. De la apertura de escape del reactor salió una espuma ya polimerizada parcialmente. Esta espuma fue polimerizada bajo las siguientes condiciones:

ES 2 395 748 T3

Temperatura: 20°C

Tiempo: 30 -60 segundos

La espuma lista exhibía los siguientes parámetros:

Estructura: empaquetamiento denso de vesículas (empaquetamiento hexagonal de máxima densidad)

5 Morfología: espuma de celdas mayoritariamente abiertas

Superficie específica: $1,5 - 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Capacidad de absorción: 15 g/g.

10 Debido a sus propiedades para la producción de fluidos corporales, la espuma obtenida era adecuada. Entre otros, ella puede ser empleada en vendajes para cubrir heridas, como materiales de sellado, como agentes para el mejoramiento de suelos, como materiales para el reemplazo de suelos y como materiales de embalaje.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de espumas de polímero mediante
 1. Puesta en contacto de una solución L1 que contiene por lo menos un compuesto que puede polimerizar, que es un monómero monoetilénicamente insaturado, y un solvente L así como dado el caso por lo menos una solución L2 que contiene un compuesto que puede polimerizar y un solvente que puede ser igual o diferente al solvente de L1 con
 2. Uno o varios gases G que no son o son sólo parcialmente solubles en los solventes empleados, donde por lo menos una de las soluciones contiene un emulsificante u otras sustancias auxiliares, con formación de una espuma mediante formación de pasaderas y/o paredes por las soluciones que incluyen el gas G como burbujas y
 3. Polimerización en una etapa subsiguiente del método,
- 10 **caracterizado porque** las soluciones así como el gas G son puestos en contacto bajo condiciones microfluídicas del método con formación de burbujas del gas G.
 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las soluciones así como el gas G son puestos en contacto en un canal de salida K de un microreactor, donde el gas G y las soluciones se mueven en una dirección de flujo común en el canal de salida K.
- 15 3. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** como gas G se emplea aire, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, neón, argón, hexafluoruro de azufre, hidrocarburos halogenados o mezclas de ellos.
 4. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en cada caso la solución contiene por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado, un entrelazador, un iniciador y un emulsificante.
 5. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el solvente es o contiene agua.
 6. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** se emplean
 - (a) como compuesto que puede polimerizar, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus mezclas, y
 - (b) como entrelazador N,N'-metilbisacrilamida, etilenglicoldiacrilato, propilenglicoldiacrilato, butanodioldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, propilenglicoldimetacrilato, alilmetacrilato o sus mezclas.
- 30 7. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como entrelazadores se emplean monómeros con por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, compuestos con por lo menos un grupo etilénicamente insaturado que puede polimerizar y por lo menos otro grupo funcional convencional, compuestos con por lo menos dos grupos funcionales, iones metálicos polivalentes o bases multifuncionales.
 8. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la polimerización del compuesto que puede polimerizar es iniciada por compuestos que se descomponen radicales, por radiación rica en energía o por elevación de la temperatura o por catalizadores redox.
- 35 9. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el diámetro del canal de salida K es de 10 micrómetros a 1000 micrómetros y el volumen interno del canal de salida K es de 10^{-5} mm³ a 1 cm³ y la longitud del canal de escape corresponde a varias veces su diámetro.
 10. Espuma de polímero obtenible según por lo menos uno de los métodos precedentes, **caracterizado porque** ella se caracteriza por una estrecha distribución de tamaño de burbuja y una elevada relación superficie a volumen, superior a 1000 m²/m³.
- 40 11. Empleo de la espuma de polímero obtenible según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, como artículos sanitarios que son empleados para la absorción de fluidos corporales, en materiales de vendajes para cubrir heridas, como materiales de sellado, como agentes para mejoramiento de suelos, como materiales para el reemplazo de suelos y como materiales de embalaje.

Fig. 1

