

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 620**

51 Int. Cl.:

C04B 38/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2010 E 10773283 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2493833**

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

30 Prioridad:

27.10.2009 EP 09174186

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ULANOVA, TATIANA;
BAUMGARTL, HORST y
HAHN, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 461 620 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 híbrida inorgánica-orgánica elástica

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una espuma elástica, así como a la espuma que puede obtenerse según el procedimiento y a su uso.

5 Para el aislamiento térmico se usan con frecuencia espumas orgánicas a base de poliestireno, poliolefinas o poliuretanos. Éstas, sin embargo, sin adición de aditivos ignífugos pueden inflamarse y quemarse de manera relativamente fácil. Debido a su estructura en la mayoría de los casos de célula cerrada, éstas presentan una mala absorción acústica.

10 Se conocen materiales de construcción de partículas ligeras inorgánicas, tales como perlita y vermiculita o silicatos alcalinos. Para pegar las partículas se usan generalmente aglutinantes inorgánicos, tales como cemento, arcilla o cal. Los materiales si bien se caracterizan por propiedades técnicas de inflamación favorables, sin embargo la densidad es generalmente tan alta (100 - 1000 g/l) que como consecuencia de su elevado coeficiente de conductividad térmica no tienen gran efecto como aislantes térmicos (por ejemplo el documento DE 2630834). Con la reducción de la cantidad de aglutinante si bien se obtienen densidades más bajas, también disminuye muy intensamente entonces la resistencia mecánica. También se ha propuesto ya (documento DE1159840) usar aglutinantes orgánicos, tales como asfalto, betún, almidón o también poli(alcohol vinílico) y polímeros acrílicos. Tales materiales de construcción si bien tienen una buena capacidad de aislamiento térmico, sin embargo no cumplen los requerimientos sobre incombustibilidad (normas EN ISO 1182 o EN ISO 1716).

20 Debido a su composición química, las espumas de melamina-formaldehído tienen ya propiedades de inflamación favorables. Para la mejora de las propiedades de inflamación se impregna la estructura celular de espumas de resina de melamina de célula abierta por ejemplo con una sal de amonio (documento EP-A 1 146 070) o silicato de sodio (documento WO 2007/023118).

25 En el documento DE-A 21 65 912 está descrito un procedimiento para la fabricación de espumas en el que se espuman y se endurecen disoluciones acuosas de silicato junto con endurecedores de separación de ácidos con ayuda de agentes expansores orgánicos volátiles. La densidad de las espumas de célula abierta varía entre 20 g/l y 900 g/l.

El documento DE-A 32 44 523 describe la fabricación de espumas locales, mezclándose una disolución de silicato alcalino con una disolución de endurecedor y un gas expansor líquido con presión. Como endurecedores se usan ésteres de ácidos carboxílicos de separación de ácidos.

30 Por los documentos DE 22 27 147 A1 y DE 25 20 079 A1 se conocen plásticos y espumas inorgánicos-orgánicos de alta resistencia, elasticidad, estabilidad de forma en caliente e inflamabilidad difícil, que pueden obtenerse mediante mezclado de una disolución de silicato acuosa, coloidal con un prepolímero orgánico con grupos isocianato terminales o mediante reacción de una mezcla de sol de sílice acuoso y poliisocianato orgánico.

35 El documento US 4.464.486 describe un procedimiento para la fabricación de una espuma inorgánica-orgánica mediante formación de espuma de una mezcla del 5 - 60 % en peso de una disolución acuosa de silicato de metal alcalino o silicato de amonio, de un polímero acrílico soluble en agua así como agentes expansores y emulsionantes y endurecedores a temperatura ambiente.

40 El documento US 3.737.332 describe una espuma de célula cerrada de alta densidad que puede obtenerse soplando aire en una suspensión de arcilla y a continuación secando y calcinando a temperaturas en el intervalo de 540 °C a 1500 °C. El carácter cerrado de las células se consigue mediante la estabilización de la suspensión de arcilla mediante amidas de ácidos grasos. Para fijar las partículas de arcilla en las paredes celulares y hacer más estable la espuma se calcina a continuación a altas temperaturas.

45 Las espumas inorgánicas mencionadas anteriormente a base de silicato pueden inflamarse difícilmente de manera natural. Sin embargo presentan por regla general una densidad relativamente alta y fragilidad y malas propiedades de absorción acústica.

El documento WO 03/018476 describe una espuma inorgánica elástica con una densidad inferior a 25 kg/m³ a base de un aluminosilicato con una proporción molar SiO₂ : Al₂O₃ de 20 : 1 a 1 : 1. La alta proporción en sal conduce en la fabricación a reacciones de interrupción de cadena y la estabilidad mecánica no es sin embargo suficiente. El alargamiento de rotura se encuentra para la espuma por debajo del 1 %.

50 El documento WO 2007/048729 describe una espuma de silicato con bajo contenido en sodio con una densidad inferior a 25 kg/m³ para el aislamiento térmico o acústico. La espuma de célula abierta se obtiene mediante mezclado de una dispersión de partículas de SiO₂ que presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 1 nm a 100 nm, con un tensioactivo y agente expansor a temperaturas por debajo de 50 °C y formación de espuma de la mezcla mediante calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de 60 °C a 100 °C o mediante despresurización. La estabilidad mecánica de la espuma se consigue mediante un procedimiento de sinterización a

55

temperaturas por encima de 200 °C.

En el documento WO 2008/000623 se propone realizar para la mejora de la capacidad de formación de espuma una saponificación parcial de partículas de SiO₂ coloidales con hidróxido de metal alcalino.

5 Las espumas flexibles inorgánicas de baja densidad son interesantes para muchas aplicaciones debido a su alta estabilidad frente a la temperatura, incombustibilidad y bajas proporciones de compuestos volátiles. Las espumas propuestas hasta ahora aún no muestran, sin embargo, para muchas aplicaciones la elasticidad deseada.

10 El documento DE 10 2004 006 563 A1 describe un procedimiento para la fabricación de espumas híbridas orgánicas-inorgánicas, en el que se espuma un aluminosilicato amorfo con un tensioactivo con adición de un compuesto de silicio orgánico y se endurece con una disolución de silicato alcalino como endurecedor para el aluminosilicato. Como agentes espumantes se usan peróxidos o aluminio. Las espumas híbridas deben mostrar una absorción de agua reducida, elevada resistencia a la abrasión y mejor absorción acústica.

El documento WO 2008/007187 describe un material híbrido de un polímero espumado, en particular poliuretano y un aglutinante inorgánico tal como yeso o cemento con buena acción aislante térmica y acústica, permeabilidad al vapor de agua, buen comportamiento de inflamación y buena adherencia sobre hormigón y mortero.

15 Por tanto, la invención se basaba en el objetivo de proporcionar una espuma incombustible que se caracterizara además de por buenas propiedades de absorción térmica y acústica por una elasticidad mejorada y por consiguiente pudiera manejarse y pudiera procesarse fácilmente. Además, el procedimiento para la fabricación de la espuma debería permitir una resistencia mecánica suficiente también sin etapa de sinterización energéticamente costosa.

20 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento para la fabricación de una espuma mediante espumación de una mezcla que contiene

25	del 50 % al 97 % en peso,	preferentemente del 60 % al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 a% al 70 % en peso de un mineral A), seleccionado de yeso de desulfuración de gas de humo, caolín y wollastonita
25	del 1 % al 45 % en peso,	preferentemente del 1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 % al 8 % en peso de una polivinilamina disuelta en agua B)
25	del 1 % al 50 % en peso,	preferentemente del 5 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 35 % en peso de un agente expansor C)
30	del 1 % al 5 % en peso,	preferentemente del 2 % al 3 % en peso de un emulsionante D)
30	del 0 % al 5 % en peso,	preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso de un reticulador E) que puede reaccionar con la polivinilamina B).

Los porcentajes en peso de los componentes A) y B) disueltos o dispersos en agua se refieren a la sustancia sólida de estos componentes.

Un procedimiento preferente para la fabricación de la espuma de acuerdo con la invención comprende las etapas de:

35 (a) preparar una suspensión a partir del mineral A) y de la disolución acuosa del polímero B),
 (b) añadir un agente expansor C) y un emulsionante D) y dispersar el agente expansor
 (c) añadir un reticulador E) que puede reaccionar con la polivinilamina B),
 (d) espumar la mezcla obtenida tras la etapa (c) mediante calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de 35 °C a 100 °C o mediante despresurización.

40 De acuerdo con la invención se usan como minerales A) yeso de desulfuración de gas de humo, caolín o wollastonita. Los minerales actúan como carga y fomentan la ceramización.

La polivinilamina B) es soluble en agua y se usa en forma de una disolución acuosa, preferentemente en una concentración de al menos 50 g/l, en particular al menos 100 g/l.

45 Los agentes expansores C) preferentes son compuestos orgánicos volátiles, tales como por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres. Se prefieren especialmente hidrocarburos C₄-C₈, en particular butano, pentano o hexano. Los agentes expansores se usan preferentemente en cantidades del 1 % al 40 %, en particular del 5 % al 25 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas.

Para la emulsión del agente expansor y para la estabilización de la espuma es necesaria la adición de un emulsionante o de una mezcla de emulsionantes D). Como emulsionante D) pueden usarse tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros.

50 Son tensioactivos aniónicos adecuados sulfonatos de óxido de difenileno, sulfonatos de alcano- y alquilbenceno, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de olefina, sulfonatos de éter alquílico, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter alquílico, ésteres de alfa-sulfo-ácido graso, sulfonatos de acilaminoalcano, isetionatos de acilo, carboxilatos de éter alquílico, sarcosinatos de N-acilo, fosfatos de alquilo y de éter alquílico. Como tensioactivos no iónicos pueden usarse éteres de poliglicol de alquilfenol, éteres de poliglicol de alcoholes grasos, ésteres de poliglicol de ácidos

grasos, alcanolamidas de ácidos grasos, copolímeros en bloques de OE/OP, óxidos de amina, ésteres de glicerina-ácido graso, ésteres de sorbitano y alquilpoliglucósidos. Como tensioactivos catiónicos se usan sales de alquiltrimonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio. Los emulsionantes se añaden preferentemente en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a las partículas de SiO₂.

5 Como reticuladores E) son adecuados todos los compuestos que pueden reaccionar con la polivinilamina soluble en agua B). La polivinilamina soluble en agua B) y el reticulador E) se seleccionan preferentemente de modo que la duración de la reacción a la temperatura de formación de espuma hasta la conversión completa se encuentre en el intervalo de 1 a 30 segundos.

10 Preferentemente se usan como reticulador E) aldehídos, isocianatos, epóxidos, acrilatos, acrilamidas, ésteres, sulfanatos de divinilo, de manera especialmente preferente etanodial.

15 Para una buena protección frente a la inflamación debería ser lo más baja posible la proporción de componentes orgánicos en la espuma híbrida inorgánica-orgánica. Se prefieren espumas en las que la proporción de componentes orgánicos es baja de modo que aprueban el ensayo de inflamación A2 según la norma DIN 4102 y presentan una resistencia al fuego F30. La suma de las proporciones de sustancia sólida del polímero soluble en agua B) y del reticulador E) se encuentra, por tanto, preferentemente en el intervalo del 1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 2 % al 8 % en peso, con respecto a la espuma. Las espumas de acuerdo con la invención no emiten en caso de incendio gases de humo y no muestran contracción.

20 La mezcla que va a espumarse puede contener adicionalmente aditivos habituales, tales como por ejemplo pigmentos y cargas. Para la tinción de la estructura de silicato pueden usarse por ejemplo óxidos metálicos, por ejemplo de hierro, cobre, cromo, manganeso, cobalto, níquel, selenio o de las tierras raras. Para la mejora de la acción de aislamiento térmico pueden añadirse absorbedores IR y/o reflectores, por ejemplo compuestos de cerio. La adición de óxido de boro, boratos, fosfatos u óxidos de aluminio puede realizarse para la optimización de las propiedades térmicas, eléctricas o mecánicas de la estructura del mineral de arcilla.

25 Para la mejor capacidad de espumación pueden añadirse aditivos que aumentan la viscosidad, por ejemplo almidón, celulosas modificadas o poli(alcohol vinílico).

El agente expansor se dispersa en la mezcla en la etapa (b) preferentemente a temperaturas por debajo de 50 °C, de manera especialmente preferente a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 30 °C.

30 La espumación de la mezcla obtenida a partir de la etapa (c) puede realizarse en la etapa (d) mediante calentamiento a una temperatura en el intervalo de 35 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 60 °C a 90 °C. El calentamiento puede realizarse con procedimientos habituales, por ejemplo con estufa, aire caliente o microondas. Se prefieren las microondas porque permiten un calentamiento especialmente homogéneo y rápido.

35 En otra forma de realización se espuma la mezcla en la etapa (d) mediante despresurización. Debido a ello se produce la expansión del agente expansor y se forma igualmente una espuma sólida. La reducción de la presión implica también que la mezcla se despresurice a una presión P1 a través de una boquilla hasta una presión P2 < P1, siendo P1 > 100 kPa. En estas formas de realización no es obligatoriamente necesario un calentamiento para el fin de la espumación.

Para la mejora de la estabilidad mecánica puede tratarse la espuma con una disolución de alcoxisilanos.

40 Para el aumento de la estabilidad mecánica puede secarse la espuma tras la etapa (d) a de 100 °C a 140 °C y puede sinterizarse en una etapa posterior (e) a una temperatura por encima de 500 °C, preferentemente en el intervalo de 550-800 °C. Debido al uso del polímero soluble en agua B) y del reticulador E) como componentes orgánicos no ha de sinterizarse obligatoriamente la espuma obtenida.

45 A continuación de la etapa (e) puede impregnarse la espuma inorgánica elástica obtenida con un apresto habitual para fibras de vidrio, por ejemplo silanos. Este tratamiento posterior puede conducir a una mejora de la estabilidad mecánica mediante reducción de la propensión al choque. La impregnación puede realizarse también con una elevada concentración del reticulador. La reticulación posterior puede aumentar la estabilidad mecánica y puede reducir la capacidad de hinchamiento.

Un tratamiento posterior puede usarse también para la hidrofobización de la espuma. Preferentemente se usan en este caso agentes de revestimiento hidrófobos que presentan una alta estabilidad frente a la temperatura y una baja capacidad de inflamación, por ejemplo siliconas, siliconatos o compuestos fluorados.

50 En el procedimiento descrito se producen bloques o placas de espuma que pueden cortarse a medida para obtener formas discretionales.

La densidad de la espuma asciende por regla general a de 10 kg/m³ a 1000 kg/m³, preferentemente a menos de 100 kg/m³, de manera especialmente preferente se encuentra en el intervalo de 5 kg/m³ a 50 kg/m³.

La espuma que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención tiene preferentemente una estructura de célula abierta con un carácter abierto de las células medido según la norma DIN ISO 4590 de más del 50 %, en particular de más del 80 %.

5 El diámetro de poro promedio se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 μm a 1000 μm , en particular en el intervalo de 50 μm a 500 μm .

La espuma de acuerdo con la invención se caracteriza por una alta elasticidad, un alargamiento de rotura superior al 5 %, una resistencia a la tracción transversal superior al 50 %, cumple el ensayo de inflamación A2 y muestra una resistencia al fuego F30.

10 La espuma que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse de múltiples maneras para el aislamiento térmico y acústico en la construcción y en la construcción automovilística, por ejemplo para el aislamiento térmico en la construcción de casas o como material de aislamiento acústico, por ejemplo en el compartimento de motores, en automóviles, aviones, trenes, barcos, etc. Preferentemente se encuentran campos de aplicación en sectores que requieren una alta estabilidad frente a la temperatura y baja inflamabilidad, por ejemplo en quemadores de poros. Es adecuado el material también para el aislamiento en el entorno de fuerte radiación que descompone materiales orgánicos a largo plazo, por ejemplo en centrales atómicas.

15 Además es adecuada la espuma que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención también en aplicaciones en las que se usan espumas aminoplásticas de célula abierta, por ejemplo para materiales textiles ignífugos, tapizados, colchones, filtros y soportes de catalizador. Ésta presenta una elasticidad a baja temperatura comparable con espumas aminoplásticas de célula abierta. Como agente de pulido se caracteriza ésta por una dureza y abrasividad superiores para superficies muy duras.

Ejemplos:

Minerales de arcilla usados:

yeso de desulfuración de gas de humo:

caolín:

25 Ejemplo 1:

A 85 g de yeso de desulfuración de gas de humo se añadieron 5 g de cemento HD, 37,5 g de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 4/98), 37,5 g de una disolución polimérica acuosa a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido en sustancia sólida del 10 % en peso) y 15 g de una disolución acuosa de almidón (contenido en sustancia sólida del 10 % en peso). Después se disolvieron 1,5 g de un tensioactivo no iónico a base de alquilpoliglucósido y se dispersaron 20 g de pentano mediante agitación intensiva. A continuación se añadieron 0,06 g de etanodial. Mediante calentamiento en el armario de secado a aproximadamente 80 °C se produjo un bloque de espuma. Tras secado posterior a 100 °C tenía la espuma elástica una densidad de 40 g/l y mostraba una resistencia mecánica y un alargamiento de rotura altos.

Ejemplo 2:

35 A 30 g de yeso de desulfuración de gas de humo se añadieron 10 g de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 4/98), 20 g de una disolución polimérica acuosa a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido en sustancia sólida del 10 % en peso). Después se disolvieron 0,5 g de un tensioactivo no iónico a base de alquilpoliglucósido y se dispersaron 5 g de pentano mediante agitación intensiva. A continuación se añadieron 0,02 g de etanodial. Mediante calentamiento en armario de secado a aproximadamente 80 °C se produjo un bloque de espuma. Tras secado posterior a 100 °C tenía la espuma elástica una densidad de 30 g/l y mostraba una resistencia mecánica y un alargamiento de rotura altos.

Ejemplo 3:

45 A 30 g de yeso de desulfuración de gas de humo se añadieron 30 g de una disolución polimérica acuosa a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido en sustancia sólida 10 % en peso). Después se disolvieron 0,5 g de un tensioactivo no iónico a base de copolímero de poli(óxido de alquileo)-metilsiloxano y se dispersaron 5 g de pentano mediante agitación intensiva. A continuación se añadieron 0,04 g de etanodial. Mediante calentamiento en armario de secado a aproximadamente 80 °C se produjo un bloque de espuma. Tras secado posterior a 100 °C tenía la espuma elástica una densidad de 30 g/l y mostraba una resistencia mecánica y un alargamiento de rotura altos.

Ejemplo 4:

50 A 27,5 g de caolín se añadieron 30 g de una disolución polimérica acuosa a base de vinilamina y N-vinilformamida (contenido en sustancia sólida 10 % en peso). Después se disolvieron 0,5 g de un tensioactivo no iónico a base de alquilpoliglucósido y se dispersaron 5 g de pentano mediante agitación intensiva. A continuación se añadieron 0,04 g de etanodial. Mediante calentamiento en armario de secado a aproximadamente 80 °C se produjo un bloque de

ES 2 461 620 T3

espuma. Tras secado posterior a 100 °C tenía la espuma elástica una densidad de 30 g/l y mostraba una resistencia mecánica y un alargamiento de rotura altos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una espuma mediante espumación de una mezcla que contiene
- 5 del 50 % al 97 % en peso de un mineral A), seleccionado de yeso de desulfuración de gas de humo, caolín y wollastonita,
- del 1 % al 45 % en peso de una polivinilamina B) disuelta en agua,
- del 1 % al 50 % en peso de un agente expansor C),
- del 1 % al 5 % en peso de un emulsionante D),
- del 0 % al 5 % en peso de un reticulador E) que puede reaccionar con la polivinilamina B),
- 10 refiriéndose los porcentajes en peso de los componentes A) y B) a sustancia sólida y resultando la suma de A) a E) el 100 % en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas:
- 15 (a) preparar una suspensión a partir del mineral A) y de la disolución acuosa de la polivinilamina B),
 (b) añadir un agente expansor C) y un emulsionante D) y dispersar el agente expansor,
 (c) añadir un reticulador E) que puede reaccionar con la polivinilamina B),
 (d) espumar la mezcla obtenida tras la etapa (c) mediante calentamiento a una temperatura en el intervalo de 35 °C a 100 °C o mediante despresurización.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como emulsionante D) se usa un alquilpoliglucósido, sulfato de éter alquílico o fosfato de éter alquílico.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como agente expansor C) se usa un hidrocarburo C₄-C₈.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como reticulador E) se usa un dialdehído.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** a la suspensión de mineral A) y de la disolución acuosa de la polivinilamina B) se añade almidón o celulosa modificada.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la suma de las proporciones de sustancia sólida de la polivinilamina B) y del reticulador E) se encuentra en el intervalo del 1 % al 30 % en peso, con respecto a la espuma.
8. Espuma que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 7.
9. Espuma según la reivindicación 8, **caracterizada porque** ésta presenta una densidad inferior a 50 kg/m³.
- 30 10. Espuma según la reivindicación 8 o 9, **caracterizada porque** ésta presenta un carácter abierto de las células según la norma DIN ISO 4589 superior al 50 %.
11. Uso de la espuma según una de las reivindicaciones 8 a 10 para el aislamiento térmico o acústico.
12. Uso de la espuma según una de las reivindicaciones 8 a 10 para fines de limpieza o para pulido.