(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 525 841**

(51) Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2011 E 11700688 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2531551**

(54) Título: **Espuma de melamina/formaldehído con microcápsulas incorporadas en la estructura**

(30) Prioridad:

03.02.2010 EP 10152499

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

STEINKE, TOBIAS HEINZ;
JUNG, MARC RUDOLF;
DAISS, ANDREAS;
QUADBECK-SEEGER, HANS-JÜRGEN;
HAHN, KLAUS;
BAUMGARTL, HORST;
SCHIERHOLZ, JENS-UWE;
WESTER, BETTINA y
MÖCK, CHRISTOF

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 841 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 de melamina/formaldehído con microcápsulas incorporadas en la estructura

La presente invención se refiere a espumas de melamina/formaldehído de célula abierta con microcápsulas incorporadas en la estructura de la espuma.

Por los documentos EP-A-17 672 y EP-37 470 se conocen ya espumas elásticas a base de productos de condensación de melamina/formaldehído así como un procedimiento para su fabricación.

Por el documento WO-A-2008/37600 se sabe que pueden transformarse las espumas de resina de melamina en sí hidrófilas mediante impregnación con productos químicos hidrófugos, tales como por ejemplo resinas de fluorocarbono, en espumas de resina de melamina hidrófobas.

Por el documento WO-A-2006/8054 se conocen espumas de célula abierta modificadas con una densidad en el intervalo de 5 kg/m^3 a 1.000 kg/m^3 y un diámetro de poro promedio en el intervalo de 1 μm a 1 mm, que contienen en el intervalo del 1 % al 2.500 % en peso, con respecto al peso de la espuma de célula abierta no modificada, al menos un polímero sólido a temperatura ambiente que contiene grupos carboxilo y/o que contiene grupos éster de ácido carboxílico con un peso molecular M_n en el intervalo de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.

Este tratamiento posterior deja sin embargo mucho que desear, dado que éste está asociado a etapas de trabajo adicionales tales como impregnación, prensado y secado.

Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de remediar los inconvenientes mencionados anteriormente.

De acuerdo con esto se encontraron nuevas espumas de melamina/formaldehído de célula abierta con microcápsulas incorporadas en la estructura de la espuma, así como procedimientos para su fabricación y sus usos.

En el caso de las espumas de melamina/formaldehído de acuerdo con la invención con microcápsulas incorporadas en la estructura de la espuma se trata de una estructura de espuma de célula abierta que contiene una multiplicidad de almas unidas entre sí, ramificadas tridimensionalmente y en las que están incrustadas las microcápsulas en la estructura de espuma, preferentemente en los puntos de nudos (zonas de espuma en las que coinciden varias almas). Las microcápsulas están unidas por consiguiente de manera fija con la resina de melamina, de la que está compuesta la espuma.

Dependiendo del tamaño de la cápsula pueden distribuirse las microcápsulas por toda la estructura de espuma o pueden introducirse de manera dirigida en los puntos de nudos. Si el radio de cápsula es más pequeño que el diámetro del alma de la estructura de espuma, entonces pueden distribuirse las cápsulas en toda la estructura de alma. Si el radio de cápsula se selecciona de modo que éste sea más grande que el diámetro de alma, entonces se depositan las cápsulas preferentemente en los puntos de nudos de la estructura de espuma.

La proporción de las microcápsulas en la espuma de resina de melamina asciende a del 0,01 % al 50 % en peso, preferentemente del 1-15 % en peso.

Las espumas de melamina/formaldehído de célula abierta de acuerdo con la invención con microcápsulas incorporadas en la estructura de los productos de condensación pueden fabricarse tal como sigue:

las microcápsulas pueden añadirse a la melamina, al formaldehído, a sus mezclas o a un precondensado de melamina/formaldehído durante el proceso de formación de espuma, preferentemente antes del proceso de formación de espuma de uno o varios de los componentes melamina, formaldehído, sus mezclas o un precondensado de melamina/formaldehído.

Por regla general puede introducirse y mezclarse un precondensado de melamina/formaldehído, eventualmente también secado por pulverización, o los componentes individuales o una mezcla de melamina y formaldehído y el agente expansor y eventualmente en un disolvente y eventualmente uno o varios agentes dispersantes o emulsionantes y/o componentes de adición con las microcápsulas, eventualmente secadas por pulverización o en forma de dispersiones, a temperaturas de 0 ºC a 200 ºC, y una presión de 1 kPa a 5000 kPa. La mezcla producida a este respecto puede agitarse hasta obtener una mezcla o suspensión o emulsión homogénea. El mezclado de los componentes puede realizarse con todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo en una mezcladora estática.

En la etapa posterior del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la formación de espuma del precondensado por regla general mediante calentamiento de la disolución o dispersión del precondensado de melamina/formaldehído para obtener una espuma que contiene microcápsulas. Para ello se calienta la disolución o dispersión por regla general hasta una temperatura por encima del punto de ebullición del agente expansor usado y se espuma en un molde cerrado.

Preferentemente puede realizarse el aporte de energía mediante radiación electromagnética, por ejemplo mediante

radiación de alta frecuencia con 5 kW a 400 kW, preferentemente 5 kW a 200 kW, de manera especialmente preferente 9 kW a 120 kW por kilogramo de la mezcla usada en un intervalo de frecuencia de 0,2 GHz a 100 GHz, preferentemente de 0,5 GHz a 10 GHz. Como fuente de radiación para la radiación dieléctrica son adecuados magnetrones, pudiéndose irradiar al mismo tiempo con uno o varios magnetrones.

Las espumas producidas se secan finalmente, separándose el agua y agente expansor que queda en la espuma.

En el procedimiento de acuerdo con la invención quedan las microcápsulas esencialmente, o sea en del 70 % al 100 %, preferentemente en del 85 % al 100 %, de manera especialmente preferente en del 95 % al 100 %, en particular en del 98 % al 100 % con su contenido.

Como precondensados de melamina/formaldehído son adecuados precondensados exprexamente preparados (véanse documentos de recapitulación: a) W. Woebcken, Kunststoffhandbuch 10. Duroplaste, Múnich, Viena 1988, b) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3ª edición, vol. 1, capítulo Amino Resins, páginas 340-370, 2003 c) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, vol. 2, capítulo Amino Resins, páginas 537-565. Weinheim 2003) o habituales en el comercio de los dos componentes, melamina y formaldehído. Los precondensados de melamina/formaldehído presentan por regla general una proporción molar de formaldehído con respecto a melamina de 5 : 1 a 1,3 : 1, preferentemente de 3,5 : 1 a 1,5 : 1.

Estos productos de condensación de melamina/formaldehído pueden contener además de melamina del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de otro agente formador de duroplástico y además de formaldehído del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso de otros aldehídos de manera condensada. Sin embargo se prefiere un producto de condensación de melamina/formaldehído no modificado.

Como agente formador de duroplástico pueden usarse por ejemplo melamina alquil- y aril-sustituida, urea, uretanos, amidas de ácido carboxílico, diciandiamida, guanidina, sulfurilamida, amidas de ácido sulfónico, aminas alifáticas, glicoles, fenol y sus derivados.

Como aldehídos pueden usarse por ejemplo acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, ftalaldehído y tereftalaldehído. Otros detalles sobre productos de condensación de melamina/formaldehído se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/2, 1963, páginas 319 a 402.

En la preparación del precondensado de melamina/formaldehído pueden añadirse alcoholes, por ejemplo metanol, etanol o butanol, para obtener condensados parcial o completamente eterificados. Mediante la formación de los grupos éter pueden verse influidas la solubilidad del precondensado de melamina/formaldehído y las propiedades mecánicas del material completamente curado.

Las microcápsulas con material de pared a base de un polímero de éster de ácido metacrílico altamente reticulado se conocen por los documentos EP-A-1 029 018, DE-A-101 39 171, WO-A-2005/116559 así como la solicitud europea más antigua N.º de solicitud EP 06117092.4. Todos éstos se refieren a materiales de almacenamiento de calor latente microencapsulados en distintos campos de aplicación. Así el documento EP-A-1 029 018 enseña el uso en materiales de construcción aglutinantes tales como hormigón o yeso, el documento DE-A-10139 171 el uso de materiales de almacenamiento de calor latente microencapsulados en placas de cartón yeso y el documento WO-A-2005/116559 su uso en tableros de virutas. Todas las microcápsulas descritas en estos documentos tienen en común que deben presentar una alta estanqueidad, tanto en tratamiento térmico como químico o con presión.

El documento DE-A-10 2007 055 813 describe la fabricación y el uso de microcápsulas que pueden degradarse térmicamente. La pared de cápsula está constituida por acrilatos. El núcleo de cápsula contiene sustancias lipófilas, tales como compuestos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos C_6-C_{30} saturados o insaturados, alcoholes grasos, aminas grasas C_5-C_{30}, ésteres de ácido graso, ceras naturales y sintéticas, hidrocarburos halogenados, aceites de silicona, adhesivos, sustancias aromáticas, sustancias odoríferas, principios activos, colorantes, agentes formadores de color, pigmentos y reticulantes.

La pared de cápsula se constituye de acuerdo con el documento DE-A-10 2007 055 813 por polímeros. Las cápsulas tienen un tamaño de 0,5 μm a 100 μm, preferentemente de 1 μm a 80 μm, de manera especialmente preferente de 5 μm a 60 μm.

Como microcápsulas son adecuadas aquellas formas que tienen un tamaño de 0,5 μm a 100 μm, preferentemente de 1 μm a 80 μm, de manera especialmente preferente de 5 μm a 60 μm y que tienen un núcleo de cápsula y una pared de cápsula (véase por ejemplo el documento DE-A-10 2007055 813), estando constituida la pared de cápsula por regla general por al menos dos monómeros distintos entre sí, del 30 % al 100 % en peso de un monómero A del grupo que comprende éster alquílico C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, del 0 % al 30 % en peso de uno o varios monómeros B bifuncionales o polifuncionales que no son solubles o son poco solubles en agua y del 0 % al 40 % en peso de uno o varios otros monómeros C, respectivamente con respecto al peso total de los monómeros.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención comprenden por regla general un núcleo de cápsula y una pared de

cápsula de polímero. El núcleo de cápsula está compuesto por regla general predominantemente en del 70 % al 100 % en peso, preferentemente del 95 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente el 98 % en peso, por sustancia lipófila. El núcleo de cápsula puede ser a este respecto dependiendo de la temperatura tanto sólido como líquido.

Dependiendo del procedimiento de fabricación y del coloide protector seleccionado a este respecto puede ser éste igualmente parte constituyente de las microcápsulas. Así puede ser coloide protector del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 6 % en peso con respecto al peso total de las microcápsulas. De acuerdo con esta forma de realización, las microcápsulas presentan por regla general el coloide protector en la superficie del polímero.

El tamaño de partícula promedio de las cápsulas (promedio en número por medio de dispersión de luz, Malvern, difracción de Fraunhofer) asciende a de 0,5 μm a 100 μm, preferentemente de 1 μm a 80 μm. La proporción en peso de núcleo de cápsula con respecto a pared de cápsula, la proporción núcleo/pared, asciende por regla general a de 50:50 a 95:5, preferentemente de 70:30 a 95:5, de manera especialmente preferente de 75:25 a 93:7.

Los polímeros de la pared de cápsula contienen por regla general del 30 % al 100 % en peso, preferentemente del 40 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 100 % en peso, en particular del 60 % al 100 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 70 % al 100 % en peso al menos de un monómero A del grupo que comprende éster alquílico C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico de manera polimerizada, con respecto al peso total de los monómeros.

Además pueden contener los polímeros de la pared de cápsula por regla general del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 15 % en peso de un monómero B bifuncional o polifuncional, que no es soluble o es poco soluble en agua, de manera polimerizada.

Además, los polímeros de la pared de cápsula pueden contener del 0 % al 40 % en peso de otros monómeros C.

Preferentemente, la pared de cápsula está constituida por los monómeros A y C, en particular esencialmente, o sea en del 95 % al 100 % en peso, preferentemente del 98 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 99 % al 100 % en peso, en particular en el 100 % en peso por monómeros A.

Como monómeros A son adecuados los ésteres alquílicos C_1-C_{24} del ácido acrílico y/o metacrílico. Además son adecuados los ácidos carboxílicos C_3 y C_4 insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico así como ácido maleico. A modo de ejemplo se mencionan acrilato de metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo así como metacrilato de etilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Los monómeros adecuados Ia, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de ≤ 60 ºC, son por ejemplo los ésteres alquílicos C_1-C_{24} del ácido acrílico y metacrilato de butilo. A modo de ejemplo se mencionan acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *t*-butilo, acrilato de *n*-pentilo, acrilato de 2-metilbutilo, acrilato de 3-metilbutilo, acrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo y acrilato de propilheptilo. Se prefiere acrilato de *n*-butilo.

Los monómeros adecuados B son monómeros bifuncionales o polifuncionales que no son solubles o son poco solubles en agua, sin embargo tienen una solubilidad de buena a limitada en la sustancia lipófila. Por poca solubilidad ha de entenderse una solubilidad inferior a 60 g/l, o sea de 0 g/l a 60 g/l, preferentemente de 0 g/l a 50 g/l, de manera especialmente preferente de 0 g/l a 30 g/l a 20 ºC. Por monómeros bifuncionales o polifuncionales se entiende compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Particularmente se tienen en consideración monómeros divinílicos y polivinílicos.

Los monómeros divinílicos adecuados son divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilciclohexano y trivinilciclohexano. Los monómeros divinílicos preferentes son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además los dialil- y diviniléteres de estos dioles. A modo de ejemplo se mencionan diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalil-metacrilamida, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se prefieren especialmente diacrilato de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol y los correspondientes metacrilatos.

Los monómeros polivinílicos preferentes son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, además los polialil- y polivinilèteres de estos polioles. Se prefieren triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritritol, tetraaliléter de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol así como sus mezclas técnicas.

Como otros monómeros C se tienen en consideración monómeros monoetilénicamente insaturados distintos de los monómeros A, prefiriéndose monómeros C como acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

Se prefieren especialmente los monómeros C solubles en agua, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, *N*-vinilpirrolidona, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido acrilamido-2-metilpropansulfónico. Además pueden nombrarse en particular *N*-metilolacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilamino-etilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

La temperatura de transición vítrea de la pared de cápsula puede (-60) hasta 180 ºC, preferentemente (-40) hasta 150 ºC, en el caso de la temperatura de transición vítrea citada anteriormente se trata de la temperatura de transición vítrea calculada según Fox (véase también Handbook of Polymer Science and Technology, 1989 o T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (ser 11) 1, 123, 1956) a partir de la proporción en peso de los monómeros y de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros, en el cálculo no se consideran monómeros con dos o más de dos grupos etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse, es decir la suma de todos los otros monómeros corresponde al 100 % en peso.

Como material de núcleo se tienen en consideración para las microcápsulas sustancias líquidas o sólidas de insolubles a esencialmente insolubles en agua, designadas a continuación como sustancias lipófilas. La sustancia lipófila puede ser tanto una sustancia individual como una mezcla, en forma de una disolución, suspensión o emulsión.

Las sustancias lipófilas se seleccionan por ejemplo del grupo que comprende compuestos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos C_6-C_{30} saturados o insaturados, alcoholes grasos, aminas grasas C_6-C_{30}, ésteres de ácido graso, ceras naturales y sintéticas, hidrocarburos halogenados, aceites y resinas de silicona, aceites de silicona reactivos y que pueden reticularse, tales como por ejemplo aceites de silicona con funcionalidad amino, sustancias hidrófobas difícilmente inflamables tales como hidrocarburos perfluorados y alcoholes C_6-C_{30}, resinas de fluorocarbono, sustancias aromáticas, sustancias odoríferas, principios activos, tensioactivos, biocidas, colorantes, agentes formadores de color, pigmentos y agentes reticulantes.

Las sustancias lipófilas pueden dotarse adicionalmente de agentes ignífugos químicos o físicos. En el documento WO 2008/037600 se describen impregnaciones de resinas de fluorocarburo con sustancias inhibidoras de la llama tales como por ejemplo agentes ignífugos a base de silicatos, boratos, hidróxidos y fosfatos de los metales del grupo Ia a IIIa, del zinc y del amonio.

A modo de ejemplo se mencionan:

compuestos de hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos C_{10}-C_{40} saturados o insaturados, que son ramificados o preferentemente lineales, por ejemplo tales como *n*-tetradecano, *n*-pentadecano, *n*-hexadecano, *n*-heptadecano, *n*-octadecano, *n*-nonadecano, *n*-eicosano, *n*-heneicosano, *n*-docosano, *n*-tricosano, *n*-tetracosano, *n*-pentacosano, *n*-hexacosano, *n*-heptacosano, *n*-octacosano así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano; compuestos de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, naftaleno, bifenilo, *o*- o *m*-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo C_1-C_{40} tales como dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno; ácidos grasos C_6-C_{30} saturados o insaturados tales como ácido láurico, esteárico, o behénico, preferentemente mezclas eutécticas de ácido decanoico con por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico o ácido laurico; alcoholes grasos tales como alcohol laurílico, estearílico, oleílico, miristílico, cetílico, mezclas tales como alcohol graso de coco así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen mediante hidroformilación de α-olefinas y otras reacciones; aminas grasas C_6-C_{30}, tales como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina; ésteres tales como ésteres alquílicos C_1-C_{10} de ácidos grasos tales como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo así como preferentemente sus mezclas eutécticas o cinamato de metilo; ceras naturales y sintéticas tales como ceras de ácido montánico, ceras de éster montánico, cera de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poliviniléter, cera de acetato de etilenvinilo o ceras duras según el procedimiento de Fischer-Tropsch; hidrocarburos halogenados tales como cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano; aceites naturales tales como aceite de cacahuete, aceites de soja, aceites de silicona por ejemplo con pesos moleculares (Mw) de 100 a 150.000, densidades de 0,94 a 0,97 y viscosidades entre 10 y 1.000.000 mPa·s; adhesivos, aromas, sustancias aromáticas y principios activos tales como agentes fitoprotectores, eventualmente como disolución o suspensión en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i); disoluciones o suspensiones de colorantes, agentes formadores de color y pigmentos inorgánicos y orgánicos en las sustancias lipófilas mencionadas anteriormente de los grupos a) a i); reticulantes, tales como carbodiimidas u otros compuestos reactivos, multifuncionales tales como epóxidos, aminas etc.

Las microcápsulas de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante una denominada polimerización in situ. El principio de la formación de microcápsulas se basa en que a partir de los monómeros, un iniciador de radicales, un coloide protector y la sustancia lipófila que va a encapsularse se prepara una emulsión aceite en agua estable. A continuación se desencadena la polimerización de los monómeros mediante calentamiento y se controla ésta eventualmente mediante aumento de la temperatura posterior, formando los polímeros producidos la pared de cápsula, que envuelve la sustancia lipófila. Este principio general se describe por ejemplo en los documentos DE-A-10 2007 055 813, WO-A-2008/071649 y DE-A-101 39171, a cuyo contenido se hace referencia de manera expresa.

La cantidad de los componentes de microcápsulas usados puede variarse dependiendo del material y del fin de uso. Ha dado buen resultado una cantidad de componente(s) de microcápsulas del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, con respecto al peso del precondensado de melamina/formaldehído.

Como agente dispersante o emulsionante pueden usarse tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos así como

mezclas de los mismos.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son por ejemplo difenilenoxidosulfonatos, alcano- y alquil-bencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, olefinsulfonatos, alquilétersulfonatos, sulfatos de alcohol graso, étersulfatos, ésteres de ácido α-sulfograso, acilaminoalcanosulfonatos, acilisotionatos, alquilétercarboxilatos, *N*-acilsarcosinatos, alquil- y alquiléterfosfatos. Como tensioactivos no iónicos pueden usarse alquilfenolpoliglicoléteres, poliglicoléteres de alcohol graso, poliglicoléteres de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, aminóxidos, ésteres de ácido de graso de glicerina, ésteres de sorbitano y alquilpoliglicósidos. Como emulsionantes catiónicos pueden usarse por ejemplo sales de alquiltriamonio, sales de alquilbencildimetilamonio y sales de alquilpiridinio.

Los agentes dispersantes o emulsionantes pueden usarse en cantidades del 0,2 % al 5 % en peso, con respecto al precondensado de melamina/formaldehído.

Los agentes dispersantes o emulsionantes y/o coloides protectores pueden proporcionarse en principio en cualquier momento a la dispersión bruta, sin embargo pueden estar presentes también ya en el disolvente durante la introducción de la dispersión de microcápsulas.

Como endurecedores pueden usarse compuestos ácidos que catalizan la condensación posterior de la resina de melamina. La cantidad de estos endurecedores asciende por regla general a del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 5 % en peso, respectivamente con respecto al precondensado. Los compuestos ácidos adecuados son ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo seleccionados del grupo que está constituido por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácidos toluensulfónicos, ácidos amidosulfónicos, anhídridos de ácido y mezclas de los mismos.

Dependiendo de la elección del precondensado de melamina/formaldehído, la mezcla contiene un agente expansor. A este respecto, la cantidad del agente expansor en la mezcla depende por regla general de la densidad deseada de la espuma.

Principalmente pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención agentes expansores tanto físicos como químicos.

Como agente expansor son adecuados agentes expansores “físicos” o “químicos” (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. I, 3ª edición, capítulo Additives, páginas 203 a 218, 2003).

Como agentes expansores “físicos” son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos tales como pentano, hexano, hidrocarburos halogenados, en particular clorados y/o fluorados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetano, fluoroclorohidrocarburos, fluoroclorohidrocarburos parcialmente halogenados (H-FCHC), alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, *n*- o *iso*-propanol, éteres, cetonas y ésteres, por ejemplo formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo o acetato de etilo, en forma líquida o aire, nitrógeno y dióxido de carbono como gases.

Como agentes expansores “químicos” son adecuados, por ejemplo, isocianatos en mezcla con agua, liberándose dióxido de carbono como agente expansor eficaz. Además son adecuados carbonatos y bicarbonatos en mezcla con ácidos, que generan igualmente dióxido de carbono. También son adecuados compuestos azoicos, tales como por ejemplo azodicarbonamida.

En una forma de realización preferente de la invención, la mezcla contiene adicionalmente al menos un agente expansor. Este agente expansor se encuentra en la mezcla en una cantidad del 0,5 % al 60 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 % al 30 % en peso con respecto al precondensado de melamina/formaldehído. Se añade preferentemente un agente expansor físico con un punto de ebullición entre 0 ºC y 80 ºC.

En otra forma de realización, la mezcla contiene además del precondensado de melamina/formaldehído de la espuma que va a fabricarse y las microcápsulas también un emulsionante así como eventualmente un endurecedor y eventualmente un agente expansor.

En otra forma de realización, la mezcla está libre de otros aditivos. Para algunos fines puede ser favorable sin embargo añadir del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al precondensado de melamina/formaldehído, de aditivos habituales, tales como colorantes, agentes ignífugos, estabilizadores frente a UV, agentes para la reducción de la toxicidad de gases de incendio o para favorecer la carbonización.

Es también posible añadir aditivos al precondensado de melamina/formaldehído. Las espumas abrasivas contienen en una forma de realización al menos un aditivo del grupo de los colorantes, sustancias odoríferas, blanqueadores ópticos, absorbedores UV y pigmentos. Este aditivo está distribuido preferentemente de manera homogénea en la espuma.

Como pigmentos pueden usarse los pigmentos inorgánicos naturales (por ejemplo creta) o sintéticos (por ejemplo

óxidos de titanio) habituales, sin embargo también pigmentos orgánicos.

La liberación del núcleo de cápsula en la estructura de espuma de célula abierta puede realizarse mediante destrucción térmica (por ejemplo aire caliente, distintos tipos de radiación, por ejemplo radiación infrarroja o de microondas) o mecánica (prensado, laminación, ultrasonidos etc.) de la pared de cápsula de las microcápsulas.

Se este modo puede liberarse el contenido de las cápsulas de manera homogénea o de manera casi homogénea y puede humedecerse la estructura de superficie (almas y nudos) también en el interior de la estructura de espuma de resina de melamina de célula abierta y puede dotarse por ejemplo de hidrofobia.

En el tratamiento mecánico pueden destruirse mediante prensado de la espuma de resina de melamina de acuerdo con la invención por regla general los restos de membrana y eventualmente almas duras sin embargo frágiles y la espuma puede volverse más elástica, pudiéndose realizar también la liberación mecánica.

El proceso de prensado puede realizarse tal como sigue:

el prensado respectivamente de manera preferente tal como se describe en el documento EP-A 0451535, haciéndose pasar la espuma a través de una rendija definida entre dos rodillos que giran en sentido contrario, orientados de manera paralela.

Además del paso de la espuma a través de una rendija entre dos rodillos que giran en sentido contrario es también posible que la espuma se transporte sobre una cinta transportadora y un rodillo que se hace girar con la misma velocidad periférica con la que se mueve la espuma, presiona sobre la espuma. Además puede ejercerse la presión sobre la espuma debido a que la espuma por ejemplo se coloca en una prensa en la que un punzón presiona sobre la espuma. En este caso no es posible sin embargo un prensado continuo.

Queda añadir que no es necesario para todas las aplicaciones una liberación del núcleo de cápsula. Así se vuelven activas por ejemplo sustancias retardadoras de incendio sólo en caso de incendio y pueden desarrollar su acción también en forma encapsulada.

En las dos formas de realización se realiza el prensado respectivamente de manera preferente tal como se describe en el documento EP-A 0 451 535, haciéndose pasar la espuma a través de una rendija definida entre dos rodillos que giran en sentido contrario, orientados de manera paralela.

Además del paso de la espuma a través de una rendija entre dos rodillos que giran en sentido contrario es también posible ejercer la presión necesaria para la impregnación transportando la espuma impregnada sobre una cinta transportadora y un rodillo que se hace girar con la misma velocidad periférica con la que se mueve la espuma, presiona sobre la espuma. Además puede ejercerse la presión sobre la espuma por ejemplo colocando la espuma en una prensa en la que un punzón presiona sobre la espuma. En este caso no es posible sin embargo un prensado continuo.

Las espumas de resina de melamina de célula abierta preparadas de acuerdo con la invención presentan por regla general una densidad de 3 g/l a 100 g/l, de manera especialmente preferente de 5 g/l a 50 g/l.

Las espumas de resina de melamina de célula abierta de acuerdo con la invención que contienen microcápsulas así como las espumas de resina de melamina tras la destrucción de las microcápsulas pueden fabricarse en modo de trabajo discontinuo, preferentemente en modo de trabajo continuo como planchas o tiras por regla general con cualquier espesor discrecional, convenientemente en espesores de capa de 0,1 cm a 500 cm, preferentemente de 0,5 cm a 200 cm, de manera especialmente preferente de 1 cm a 100 cm, en particular de 3 cm a 80 cm, de manera muy especialmente preferente de 5 cm a 50 cm. Pueden obtenerse piezas moldeadas de espumas de resina de melamina fabricadas de acuerdo con la invención en modo de trabajo continuo, preferentemente en modo de trabajo discontinuo.

Las espumas de resina de melamina así como las espumas de resina de melamina hidrófobas en forma de tiras, planchas, piezas moldeadas u otra configuración pueden dotarse de o forrarse con capas de cubierta en uno, dos, varios o todos los lados según procedimientos generalmente habituales, por ejemplo con papel, cartón, material no tejido de vidrio, madera, cartón yeso, chapas metálicas o láminas metálicas, plástico o láminas de plástico que eventualmente pueden estar espumadas también. Las capas de cubierta pueden aplicarse durante la formación de espuma o a continuación. En la aplicación posterior es ventajoso usar un “agente adhesivo”.

Las espumas de resina de melamina de célula abierta de acuerdo con la invención se usan para el amortiguamiento acústico y aislamiento térmico o contra el frío en edificios, en la construcción automovilística, de ferrocarriles, naval y aeronáutica así como en la astronáutica. Como material de acolchado en el tapizado de asientos y como espuma de limpieza especializada para la eliminación de suciedades resistentes.

Ejemplos

I. Microencapsulación

Fase acuosa

129, 54 g	de agua
97,14 g	de una disolución acuosa al 5 % en peso de metilhidroxipropilcelulosa (Culminal® MHPC 100)
24,28 g	de una disolución acuosa al 10 % en peso de poli(alcohol vinílico) (Mowiol® 15-79)
1,05 g	de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

Fase aceitosa

225 g	de un aceite de silicona (Belsil DM5)
21,25 g	de metacrilato de metilo
3,75 g	de diacrilato de butanodiol
0,36 g	de perpivalato de *terc*-butilo

Adición 1

2,75 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *terc*-butilo

Alimentación 1

20,15 g de una disolución acuosa al 1,1 % en peso de ácido ascórbico

A 40 ºC se dispuso la fase acuosa anterior. Tras adición de la fase aceitosa se dispersó con un agitador de disco de marcha rápida a 2500 rpm durante 40 minutos. Se obtuvo una emulsión estable. Esta emulsión se calentó con agitación con un agitador de ancla durante un espacio de tiempo de 60 minutos hasta 70 ºC, en el intervalo de otros 60 minutos se calentó hasta una temperatura de 85 ºC y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se añadió la adición 1 y la dispersión de microcápsulas producida se enfrió con agitación en el intervalo de 30 minutos hasta 20 ºC, mientras se dosificó la alimentación 1. A continuación se neutralizó la dispersión de microcápsulas con 1,75 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio.

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con un contenido en sólidos del 49 % y un tamaño de partícula promedio de D[4,3] = 6,3 μm (Malvern, difracción de Fraunhofer).

II. Fabricación de espumas modificadas de acuerdo con la invención

II.1 Fabricación de una espuma no modificada

Se disolvieron 75 partes en peso de un precondensado de melamina/formaldehído secado por pulverización (proporción molar 1:3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un alquil(C_{12}/C_{14})sulfato de Na, un 20 % en peso de pentano, respectivamente con respecto a la resina. A continuación se agitó y entonces se espumó en un molde (para la formación de espuma) de polipropileno mediante irradiación de energía de microondas. Tras la formación de espuma se secó durante 30 minutos.

II. 2. Fabricación de espumas modificadas de acuerdo con la invención

Microcápsulas con Wacker Belsil® DM5

Se disolvieron 75 partes en peso de un precondensado de melamina/formaldehído secado por pulverización (proporción molar 1:3) en 25 partes en peso de agua. A esta disolución de resina se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un alquil(C_{12}/C_{14})sulfato de Na, un 20 % en peso de pentano y un 15 % en peso de una dispersión acuosa de microcápsulas, respectivamente con respecto a la resina. Las microcápsulas presentan en el núcleo un aceite de silicona volátil de la empresa Wacker (Belsil® DM5). El contenido en sólidos asciende al 42 % en peso, el contenido en silicona al 37 % en peso y el tamaño de partícula promedio a 15 μm. A continuación se agitó y entonces se espumó en un molde (para la formación de espuma) de polipropileno mediante irradiación de energía de microondas. Tras la formación de espuma se secó durante 30 minutos.

III. Estudios para determinar la absorción de agua

La espuma de resina de melamina no modificada se empapa por contacto de agua y se hunde en el intervalo de segundos. Por el contrario, las espumas modificadas con aceites de silicona flotan durante varias horas sobre el agua.

Además no penetran gotas de agua, que se aplicaron con una pipeta sobre la superficie de la espuma, en la espuma modificada, mientras que una espuma de resina de melamina no modificada se humedece inmediatamente con las gotas de agua.

REIVINDICACIONES

1. Espumas de melamina/formaldehído de célula abierta con microcápsulas incorporadas en la estructura de la espuma.

2. Espuma de resina de melamina según la reivindicación 1, en la que la espuma contiene del 0,01 % al 50 % en peso de microcápsulas.

3. Espumas de melamina/formaldehído según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las microcápsulas están incrustadas en la estructura de espuma, preferentemente en los puntos de nudos.

4. Procedimiento para la fabricación de espumas de melamina/formaldehído con microcápsulas incorporadas en la estructura de las espumas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** a uno o varios de los componentes del grupo de los precondensados de melamina/formaldehído o a los componentes individuales o a la mezcla de melamina y formaldehído se añaden las microcápsulas, esta mezcla se mezcla con un agente expansor y eventualmente un disolvente y eventualmente uno o varios agentes dispersantes o emulsionantes y/o componentes de adición y se calienta por medio de aire caliente o energía de microondas hasta una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del agente expansor.

5. Uso de las espumas de melamina/formaldehído con microcápsulas incorporadas en la estructura de las espumas según una de las reivindicaciones 1 a 3 como acolchado, para la protección térmica, contra el frío y acústica y para esponjas de limpieza.