

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 235**

51 Int. Cl.:

C08J 9/40 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10763712 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2488576**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un recubrimiento nanoporoso a base de poliuretano**

30 Prioridad:

16.10.2009 EP 09173323

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

08.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;
FRICKE, MARC y
SCHLIEBE, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 235 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

Procedimiento para la preparación de un recubrimiento nanoporoso a base de poliuretano

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una espuma nanoporosa en el que se proporciona un componente monomérico (A), que comprende un isocianato polifuncional (A1) y un disolvente (C), y se pone en contacto el componente monomérico (A) con vapor de agua. Además, la presente invención comprende una espuma nanoporosa, que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento de este tipo así como a un material compuesto de nanoespuma, que puede obtenerse aplicándose el componente monomérico (A) antes de ponerse en contacto con vapor de agua sobre un soporte (B). El material compuesto de nanoespuma puede usarse como material aislante para el aislamiento térmico o acústico, como material de filtro o como soporte de catalizador.
- Habitualmente los materiales nanoesponjosos orgánicos o los denominados xerogeles y aerogeles se producen mediante el procedimiento de sol-gel. A este respecto se produce en primer lugar un sol a base de una etapa previa de gel orgánica reactiva y disolvente y después se gelifica el sol mediante una reacción de reticulación para dar un gel. Para obtener a partir del gel un material poroso, debe eliminarse el disolvente. A este respecto, la eliminación del disolvente puede llevarse a cabo en condiciones supercríticas, mediante lo cual se obtienen los denominados aerogeles, o por debajo de la presión crítica, mediante lo cual se obtienen los denominados xerogeles. La eliminación por encima de la presión crítica tiene la desventaja de que esto es muy costoso desde el punto de vista de los aparatos, mientras que la eliminación del disolvente en condiciones subcríticas mediante fuerzas capilares ejerce una intensa fuerza sobre las estructuras reticulantes del gel, por lo cual éstas se destruyen parcialmente y se encoje el gel al disminuir la porosidad.
- Los xerogeles orgánicos conocidos están contruidos por ejemplo a base de resinas de fenol-aldehído o a base de poliuretano y/o poliurea.
- Por el documento WO2007/146945 se conocen además materiales compuestos de espuma de aerogel. Los denominados materiales compuestos de material esponjo de aerogel comprenden en particular aerogeles inorgánicos, que se endurecen en materiales esponjosos tal como, por ejemplo, aquellos de poliuretano, a lo que le sigue una etapa de secado supercrítico. La publicación menciona el posible uso de aerogeles orgánicos al igual que la aplicación de secado supercrítico. La publicación usa una matriz de material esponjoso para reducir la fragilidad inherente de los aerogeles (inorgánicos) y para mejorar al mismo tiempo otras propiedades de tipo mecánico tal como la flexibilidad.
- Los xerogeles a base de poliurea o poliuretano son en sí conocidos y con frecuencia superan a los aerogeles inorgánicos en las propiedades mecánicas.
- De este modo, el documento WO2008/138978 describe que, con xerogeles a base de poliurea aromática con diaminodifenilmetano y isocianatos polifuncionales, pueden obtenerse xerogeles con baja conductividad térmica y pequeño tamaño de poro medio.
- En el documento WO 00/24799 se producen espumas nanoporosas a partir de poliisocianatos disueltos en acetona sin usar vapor de agua.
- El documento DE 10 2005 025 970 describe un procedimiento para la preparación de productos de adición de poliisocianato nanoporosos mediante reacción de isocianatos en presencia de disolventes con poliesterpolioles sin usar vapor de agua.
- La conductividad térmica de los xerogeles conocidos no es sin embargo suficiente para todas las aplicaciones. Para aplicaciones en el intervalo de presiones por encima del intervalo del vacío, por ejemplo en el intervalo de presiones de aproximadamente 0,1 kPa (1 mbar) a aproximadamente 10 kPa (100 mbar), sin embargo en particular a presión normal, no es satisfactoria en general la conductividad térmica. Además, las propiedades de los materiales, por ejemplo la estabilidad mecánica del xerogel, la porosidad y en particular la densidad, no son suficientes.
- Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de preparación alternativo para materiales nanoesponjosos orgánicos, que pudiera llevarse a cabo de forma económica y sencilla.
- El presente objetivo se consiguió mediante un procedimiento para la preparación de una espuma nanoporosa proporcionándose un componente monomérico (A), que comprende un isocianato polifuncional (A1) y un disolvente (C), y poniéndose en contacto el componente monomérico (A) con vapor de agua.
- A este respecto, en el contexto de la presente invención, por una espuma nanoporosa se entiende material poroso con una porosidad de al menos el 70 % en volumen y un tamaño de poro medio promedio en volumen de cómo máximo 50 micrómetros, preferentemente como máximo 10 micrómetros y al menos 50 nanómetros y de manera especialmente preferente de como máximo 5 micrómetros y al menos 100 nanómetros.
- Para la preparación del componente monomérico (A) se mezclan isocianato polifuncional (A1) y disolvente (C).
- Como isocianato polifuncional pueden usarse todos los isocianatos orgánicos conocidos con una funcionalidad

mayor que 1. Por ejemplo se tienen en cuenta isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los isocianatos polifuncionales de este tipo son en sí conocidos o pueden producirse de acuerdo con métodos en sí conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden usarse en particular también como mezclas, de modo que el componente (A1) contiene en este caso distintos isocianatos polifuncionales.

- 5 Los isocianatos adecuados comprenden por ejemplo 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), homólogos de más núcleos del MDI, denominado MDI polimérico, 1,5-naftalendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o p-fenilendiisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, pentametileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexandiisocianato y/o 4,4', 2,4'- y 2,2'-diclohexilmetandiisocianato.

- 10 Preferentemente se usan como isocianatos polifuncionales prepolímeros que contienen grupos isocianato. Como prepolímero que contiene grupos isocianato puede usarse en el contexto de la invención el producto de reacción de poliisocianatos (a) con compuestos reactivos frente a isocianatos (b) así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c), usándose el poliisocianato (a) en exceso.

- 15 Son especialmente adecuados como prepolímeros polifuncionales aquellos con un contenido de isocianato inferior al 30 %, de manera especialmente preferente del 5 al 29 %, de manera muy especialmente preferente del 7 al 28 % y en particular del 10 al 25 %.

- 20 Como poliisocianatos (a) pueden usarse todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, conocidos por el estado de la técnica así como cualquier mezcla de los mismos. Preferentemente se usan los isocianatos mencionados anteriormente.

- 25 Preferentemente se usan 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato y 4,4'-difenilmetandiisocianato y homólogos de más núcleos del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico) así como mezclas de estos isocianatos, uretonimina en particular una mezcla de 2,4'-difenilmetandiisocianato y 4,4'-difenilmetandiisocianato como poliisocianato (a).

- Los poliisocianatos (a) usados presentan preferentemente una funcionalidad isocianato media inferior a 3, de manera especialmente preferente inferior a 2,5 y en particular inferior a 2,2. De manera muy especialmente preferente los poliisocianatos (a) presentan una funcionalidad de 2,0.

- 30 Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) pueden usarse todos los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Preferentemente se usan poliesteroles, polieteroles, o mezclas de polieteroles con polioles que presentan un grupo amino terciario en particular polieteroles.

- Los polioles, que presentan grupos amino terciarios, pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de aminas secundarias, tal como por ejemplo etilendiamina, con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno.

- 35 Los polieteroles adecuados se producen de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene unidos de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4 y de manera especialmente preferente de 2 a 3, en particular 2 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tal como pentacloruro de antimonio o éterato de trifluoruro de boro, a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Además, pueden usarse como catalizadores también compuestos de cianuro de metal múltiple, los denominados catalizadores de DMC. Los óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferentemente óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna uno tras otro o como mezclas. Preferentemente se usan 1,2-óxido de propileno, óxido de etileno o mezclas de 1,2-óxido de propileno y óxido de etileno. De manera especialmente preferente los polieterpolioles contienen al menos el 5 % en peso y en particular al menos el 10 % en peso de óxido de etileno.

- Como molécula iniciadora se tienen en cuenta preferentemente agua o alcoholes dihidroxilados y trihidroxilados, tal como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol y trimetilolpropano.

- 50 Los polieterpolioles preferidos, de manera especialmente preferente polioxipropileno- o polioxipropileno-polioxietileno-polioles, tienen una funcionalidad de 2 a 5, de manera especialmente preferente de 2 a 3 y pesos moleculares de 400 a 9.000, preferentemente de 1.000 a 8.000, de manera especialmente preferente de 1.500 a 7.000 y en particular de 2.000 a 6.000 g/mol.

- 55 Opcionalmente pueden usarse también agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c). La adición de los agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c) puede tener lugar antes, junto con o después de la adición de los polioles. Como agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c) se usan sustancias con un peso molecular de preferentemente menos de 400 g/mol, de manera especialmente preferente de

60 a 350 g/mol, presentando los extensores de cadena 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los agentes de reticulación 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Estos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas. Si se usan extensores de cadena, se prefieren especialmente 1,3- y 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol 1,3-butanodiol.

- 5 Siempre que se empleen agentes de extensión de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, se usan éstos convenientemente en cantidades del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 1,5 al 50 % en peso y en particular del 2 al 40 % en peso, con respecto al peso de poliisocianatos (a), compuestos (b) reactivos frente a isocianato y agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c).

- 10 Los prepolímeros de isocianato pueden obtenerse haciéndose reaccionar poliisocianatos (a) descritos anteriormente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con compuestos reactivos frente a isocianatos (b) así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c) para dar el prepolímero. A este respecto se mezclan entre sí poliisocianato (a), compuesto (b) reactivo frente a isocianato, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c) preferentemente en una relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 1,5 : 1 a 15 : 1, preferentemente de 1,8 : 1 a 8 : 1. De manera especialmente preferente se mezclan entre sí para la preparación de los prepolímeros poliisocianatos y el compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos y agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación en una relación de modo que el contenido de NCO del prepolímero producido se encuentra en el intervalo del 1,0 al 20, en particular del 2 al 15 % en peso, con respecto al peso total del prepolímero de isocianato producido. A continuación pueden separarse preferentemente los isocianatos volátiles, preferentemente mediante destilación en capa fina.

Se obtienen prepolímeros de isocianato especialmente preferidos a base de isómeros de MDI y un polieterol de óxido de propileno y/u óxido de etileno. Preferentemente, el contenido de óxido de etileno es superior al 10 % en peso, con respecto al peso total del componente (b).

- 25 El componente monomérico (A) puede contener además agentes auxiliares habituales, conocidos por el experto como constituyentes adicionales. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes protectores contra la llama, agentes de nucleación, estabilizadores de oxidación, agentes auxiliares de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo frente a la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y biocidas.

- 30 Más datos sobre los agentes auxiliares y aditivos mencionados anteriormente se desprenden de la literatura técnica, por ejemplo de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001.

- 35 Como disolvente (C) se tienen en cuenta en principio uno o una mezcla de varios compuestos, siendo líquido el disolvente (C) en las condiciones de temperatura y de presión, en las que se proporciona la mezcla en la etapa (a) (abreviado: condiciones de disolución). La composición del disolvente (C) se selecciona de modo que puede disolver o dispersar, preferentemente disolver, el isocianato polifuncional (A1). Disolventes (C) preferidos son aquellos que son un disolvente para el isocianato polifuncional (A1) y que lo disuelven por completo.

Como disolvente (C) se tienen en cuenta los disolventes conocidos por el estado de la técnica para polímeros a base de isocianato.

- 40 Como disolvente (C) se tienen en cuenta por ejemplo dialquil éter, éteres cíclicos, cetonas, alcanos de alquilo, amidas tal como formamida y N-metilpirrolidona, sulfóxidos tal como dimetilsulfóxido, hidrocarburos halogenados alifáticos y cicloalifáticos, compuestos aromáticos halogenados y éteres que contienen flúor. Así mismo se tienen en cuenta mezclas de dos o varios de los compuestos anteriores.

Además, se tienen en cuenta acetales, en particular dietoximetano, dimetoximetano y 1,3-dioxolano, como disolvente (C).

- 45 Se prefieren como disolvente (C) dialquil éteres y éteres cíclicos. Dialquil éteres preferidos son en particular aquellos con 2 a 6 átomos de carbono, en particular metil-etil éter, dietil éter, metil-propil éter, metil-isopropil éter, propil-etil éter, etil-isopropil éter, dipropil éter, propil-isopropil éter, diisopropil éter, metil-butyl éter, metil-isobutyl éter, metil-t-butyl éter, etil-n-butyl éter, etil-isobutyl éter y etil-t-butyl éter. Éteres cíclicos preferidos son en particular tetrahidrofurano, dioxano y tetrahidropirano.

- 50 Así mismo se prefieren como disolvente (C) cetonas con grupos alquilo con hasta 3 átomos de carbono por sustituyente. Se prefieren especialmente como disolvente (C) las siguientes cetonas: acetona, ciclohexanona, metil-t-butylcetona y metil-etilcetona.

Como disolvente (C) se prefieren además alcanos alcalinos, en particular formiato de metilo, acetato de metilo, formiato de etilo, acetato de butilo y acetato de etilo. Disolventes halogenados preferidos se describen en el documento WO 00/24799, página 4, línea 12 a página 5, línea 4.

- 55 Se prefieren muy especialmente como disolvente (C) dialquil éteres, éteres cíclicos, cetonas y ésteres.

En muchos casos resultan disolventes (C) especialmente adecuados, usándose dos o varios compuestos completamente miscibles entre sí, seleccionados de los disolventes mencionados anteriormente, en forma de una mezcla.

5 Preferentemente, el disolvente (C) presenta un punto de ebullición inferior a 100 °C, de manera especialmente preferente inferior a 95 °C y superior a 10 °C y en particular inferior a 90 °C y superior a 25 °C.

Se prefieren especialmente disolventes que son miscibles con agua, tal como acetona y acetato de acetilo.

10 A este respecto, el disolvente (C) se usa preferentemente en cantidades tales que el contenido de isocianato polifuncional (A1) es inferior al 40 % en peso, preferentemente inferior al 30 y superior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 20 y superior al 8 % en peso y en particular inferior al 20 y superior al 10 % en peso.

Además de isocianato polifuncional y disolvente (C) pueden añadirse también aminas polifuncionales, o alcoholes, en particular aminas o alcoholes con una funcionalidad mayor que 2, preferentemente mayor que 2,5. En cambio, no se añaden tales aminas.

15 El componente monomérico (A) se pone en contacto a continuación con vapor de agua. Para ello se pasa preferentemente una corriente de vapor de agua por el componente monomérico (A). Esto se produce preferentemente a temperatura elevada, por ejemplo a de 70 a 200 °C preferentemente a de 80 a 150 °C y de manera especialmente preferente a de 95 a 120 °C.

20 A este respecto, el componente monomérico (A), antes de ponerse en contacto con vapor de agua, se aplica preferentemente sobre un soporte (B). A este respecto preferentemente en el caso del soporte (B) se trata de un objeto poroso, preferentemente de un objeto macroporoso. Como soporte (B) pueden usarse por ejemplo materiales esponjosos de células abiertas, vellones o tejido.

25 Macroporoso, en el contexto de la presente invención, significa que el diámetro de poro medio asciende a más de 1 micrómetro (1000 nm), preferentemente más de 10 micrómetros, de manera especialmente preferente más de 50 micrómetros, determinado mediante intrusión de medición de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133. El valor así determinado es un diámetro de poro medio promedio en volumen.

30 Los vellones son productos no tejidos, no de punto y no afelpados de fibras, en los que la cohesión se da en general por la propia adherencia de las fibras. Se denominan también como no *nonwovens* y pueden ser por ejemplo vellones de fibras, vellones de hilatura o vellones embrollados. Entre vellones se entenderán en este caso también telas no tejidas y fieltros. Preferentemente los vellones se solidifican mecánicamente, por ejemplo mediante enfieltado, entrelazado o fluidización por medio de chorros de agua o de aire cortantes. Los vellones pueden solidificarse también de manera adhesiva o cohesiva. Los vellones solidificados de manera adhesiva pueden obtenerse por ejemplo mediante pegado de las fibras con aglutinantes líquidos o mediante fusión de fibras de ligadura, que se añadieron al vellón durante la fabricación. Los vellones solidificados de manera cohesiva son por ejemplo mediante corrosión de las fibras con productos químicos adecuados y aplicación de presión.

35 Los vellones adecuados presentan como sustrato (es decir antes del recubrimiento) según la composición química, por regla general, un peso básico de 10 a 2000, preferentemente de 50 a 1000 y en particular de 100 a 800 g/m².

Los tejidos son productos de fibras cruzadas, preferentemente fibras cruzadas en ángulo recto. Los tejidos adecuados tienen como sustrato (antes del recubrimiento), en función de la composición química, por regla general, un peso básico de 10 a 2000, preferentemente de 30 a 1000 y en particular de 50 a 500 g/m².

40 En el caso de un vellón o tejido, por el diámetro de poro medio, se entiende preferentemente el tamaño medio de los poros, que se proporcionan por las fibras separadas del vellón o del tejido. La determinación del diámetro de poro medio de los vellones o tejidos tiene lugar así mismo mediante medición de intrusión de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133.

45 A este respecto, se conoce la fabricación de tejidos o vellones a base de materiales en forma de fibra. Como materiales en forma de fibra pueden usarse todos los materiales en forma de fibra conocidos, tal como fibras de plástico, fibras de carbono, fibras de vidrio o fibras de celulosa, preferentemente fibras de vidrio.

En una forma de realización adicional, en el caso del soporte (B) se trata de un material esponjoso macroporoso, de célula abierta.

50 De célula abierta significa en el caso de las espumas, que la pluralidad de las células de espuma no están cerradas, sino unidas entre sí. El porcentaje en volumen de los poros, que no están unidos entre sí, sino que están cerrados (porcentaje de células no abiertas o de células cerradas) en las espumas de células abiertas, asciende preferentemente a menos del 50 % en volumen. De manera especialmente preferente, el porcentaje en volumen de células no abiertas de los poros, en las espumas de células abiertas, asciende como máximo al 30 % en volumen, por ejemplo como máximo al 20 % en volumen, y en particular como máximo al 10 % en volumen.

- 5 Por el diámetro de poro medio, en el caso de las espumas de células abiertas, se entiende preferentemente el tamaño medio de los poros delimitados por paredes y/o nervios. La determinación del diámetro de poro medio tiene lugar como valor medio promedio en volumen por medio de medición de intrusión de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133, según lo cual los diámetros de poro indicados en esta invención se refieren a los sustratos no recubiertos. Los materiales esponjosos adecuados tienen, antes de la reacción, en función de la composición química (véase más adelante) habitualmente una densidad de 3 a 500, preferentemente de 4 a 300 y de manera especialmente preferente de 5 a 100 g/dm³, determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845.
- 10 La superficie intrínseca de los materiales esponjosos antes de la reacción asciende, por regla general, hasta 30 m²/g, por ejemplo de 1 a 20 m²/g, determinado por medio de adsorción de gas de acuerdo con BET (procedimiento de Brunauer, Emmet, Teller de acuerdo con la norma DIN 66131).
- 15 Desde el punto de vista químico, el material esponjoso macroporoso, de célula abierta, está construido preferentemente a base de al menos un polímero orgánico. A este respecto, "a base" o "a base de" un porcentaje de al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60, de manera especialmente preferente al menos el 70 y en particular al menos el 80 % en peso en el sustrato.
- 20 En principio, como material esponjoso macroporoso de célula abierta, se tienen en cuenta todos los polímeros orgánicos, que pueden procesarse para dar una espuma. El material esponjoso se selecciona preferentemente de resinas de amino-aldehído, resinas de fenol-aldehído, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poliuretanos, poliamidas, poliésteres, poliolefinas y celulosa.
- 25 Preferentemente, el material esponjoso macroporoso de célula abierta está construido a base de aminoplasto, en particular melamina-formaldehído. Los materiales esponjosos de este tipo se conocen por el experto o pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos. Los materiales esponjosos correspondientes a base de melamina-formaldehído son por ejemplo Basotect® de BASF SE.
- 30 La densidad aparente del material esponjoso de célula abierta se encuentra por regla general en el intervalo de 3 a 100 g/l, preferentemente en el intervalo de 5 a 20 g/l. El número de células se encuentra habitualmente en el intervalo de 50 a 300 células/25 mm. La resistencia a la tracción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 a 150 kPa y el alargamiento de rotura en el intervalo del 8 al 20 %.
- 35 Para la fabricación de un material esponjoso de célula abierta a base de la resina de melamina/formaldehído (MF) preferida como aminoplasto, de acuerdo con el documento EP-A 071 672 o el documento EP-A 037 470, puede endurecerse una solución altamente concentrada, que contiene agente expansivo o dispersión de un condensado previo de melamina-formaldehído con aire caliente, vapor de agua o mediante radiación de microondas.
- 40 La relación en moles de melamina con respecto a formaldehído es por regla general inferior a 1 : 1,0, se encuentra preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 5, en particular entre 1 : 1,3 y 1 : 1,8. Se ha mostrado que, un contenido de grupos sulfito relativamente alto, con una relación constante de melamina con respecto a formaldehído, tiene como consecuencia una mayor emisión de formaldehído del material esponjoso. El condensado previo usado contendrá por lo tanto prácticamente ningún grupo sulfito, es decir, el contenido de grupos sulfito ascenderá a menos del 1 %, preferentemente menos del 0,1 % y en particular al 0 %.
- 45 Sin tratamiento, el material esponjoso de melamina es hidrófilo y puede desmoronarse fácilmente. Puede hacerse más hidrófobo mediante modificación química o tratamiento posterior y/o más estable de forma con componentes de refuerzo, tal como se describe en el documento DE-A 10 2007 009127.
- 50 La combinación de material esponjoso nanoporoso de acuerdo con la invención y materiales esponjosos de melamina-formaldehído lleva a materiales compuestos de nanoespuma con una porosidad y densidad especialmente favorables.
- El material esponjoso macroporoso, de célula abierta, puede ponerse en contacto para ello de manera habitual con el componente monomérico (A). Preferentemente, para ello se impregna el material esponjoso macroporoso, de célula abierta con la solución del componente monomérico (A), por ejemplo mediante impregnación o colocándose el componente monomérico sobre el soporte (B) y tratándose el mismo mecánicamente, por ejemplo, mediante batanado. A este respecto, se procede preferentemente de modo que los poros accesibles se humedecen de la manera más completa posible. A este respecto pueden ponerse en contacto también los constituyentes del componente monomérico (A) individualmente con el soporte (B) y mezclarse durante la aplicación, pero esto no se prefiere.
- Además, es objeto de la invención una espuma nanoporosa, que puede producirse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la invención así como en particular un material compuesto nanoporoso, que se obtiene poniendo en contacto un soporte (B) con la solución monomérica (A).

Un material compuesto de nanoespuma de acuerdo con la invención tiene excelentes propiedades de aislamiento acústico y de aislamiento térmico y, por lo tanto, es excelentemente adecuado como material aislante para el aislamiento acústico y térmico. Por ejemplo, los materiales compuestos de nanoespuma de acuerdo con la invención pueden usarse en paneles de aislamiento, por ejemplo a presión reducida.

- 5 Además, un material compuesto de nanoespuma de acuerdo con la invención es excelentemente adecuado como material de filtro, en particular para la separación de las impurezas más pequeñas en corrientes de líquido y corrientes de gas.

Igualmente, un material compuesto de nanoespuma de acuerdo con la invención es adecuado como soporte de catalizadores.

- 10 A continuación se ilustra la presente invención por medio de un ejemplo:

Ejemplo:

Preparación del componente monomérico (A)

Materias primas:

- 15 2588 g de una mezcla 1:1 de 4,4' MDI y 2,4 MDI
 1487 g de un polioliol a base de glicerol, óxido de propileno y óxido de etileno con una funcionalidad media de 2,5 y un peso molecular promedio en número de 5170 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 20,7 % en peso
 0,4 g bis-cloroformiato de diglicol (DIBIS)

Aparatos:

- 20 Un matraz de reacción de vidrio de 4 bocas de 6 l con manto calefactor adaptado y unidad de templado, agitador y recipiente dosificador

Unidad de gas protector

Realización del ensayo:

- 25 Se disponen previamente isocianato y DIBIS en el matraz de reacción de vidrio de 4 bocas de 6 l y se templan con agitación por medio del manto calefactor hasta 80 °C.

El polioliol se dosifica por medio de embudo de decantación en el plazo de 10 min.

Toda la reacción tiene lugar bajo inertización con nitrógeno.

La mezcla de reacción se agita durante 1 h a 80 °C y a continuación se enfría.

- 30 El componente monomérico (A) tiene ahora un contenido de NCO de aproximadamente el 20,4 %, una densidad de aproximadamente 1,136 g/l a 25 °C y una viscosidad de aproximadamente 325 mPas a 25 °C.

Preparación de la espuma nanoporosa

Materias primas

- 35 10 g de Basotect® de BASF SE
 10 g de componente monomérico (A)
 30 g de acetona

Realización del ensayo:

Basotect se pesa en un recipiente de metal de 5 l, que tiene agujeros en el fondo.

El componente monomérico (A) se pesa en un vaso de precipitados y se disuelve con la acetona.

- 40 La solución se añade gota a gota y con agitación sobre Basotect en el recipiente de metal. Después de un mezclado adecuado adicional, se coloca una pesa de 6 kg redonda en la abertura del recipiente de metal.

El recipiente perforado se cuelga en un generador de vapor, atravesando el vapor de agua la mezcla de Basotect-componentes monoméricos y haciéndose reaccionar el sistema. Después de que no pueda percibirse ningún olor a acetona, se saca la espuma nanoporosa del recipiente de metal y se seca.

- 45 En la espuma protegida con Basotect puede reconocerse, en el microscopio electrónico de barrido, una espuma nanoporosa, de células abierta.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una espuma nanoporosa en el que:
 - se proporciona un componente monomérico (A), que comprende un isocianato polifuncional (A1) y un disolvente (C), y
 - 5 se pone en contacto el componente monomérico (A) con vapor de agua, en el que el componente monomérico (A), antes de ponerse en contacto con vapor de agua, se aplica sobre un soporte (B).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como isocianato polifuncional (A1) se usa un prepolímero, que puede obtenerse mediante reacción o mezclado de poliisocianatos (a) con compuestos (b) reactivos frente a isocianatos, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación (c), en el que el poliisocianato (a) se usa en exceso.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente monomérico (A) presenta un contenido de isocianato inferior al 30 % en peso.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el disolvente (C) presenta un punto de ebullición inferior a 100 °C a presión atmosférica.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el soporte (B) es un material esponjoso macroporoso, de célula abierta, que se impregna con el componente monomérico (A).
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el soporte (B) presenta un tamaño de poro promedio en volumen de 20 a 1000 micrómetros.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el soporte (B) contiene una resina de policondensación reactiva.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material esponjoso macroporoso, de célula abierta (B) es un material esponjoso de melamina-formaldehído.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el soporte (B) es un vellón o un tejido.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el vellón o el tejido son un vellón o un tejido a base de fibras de vidrio.
11. Material compuesto de nanoespuma, que puede obtenerse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de un material compuesto de nanoespuma de acuerdo con la reivindicación 11 como material aislante para el aislamiento térmico o acústico, como material de filtro o como soporte de catalizador.