

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 607**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/36 (2006.01)

B29C 44/12 (2006.01)

E04B 1/76 (2006.01)

E04B 1/80 (2006.01)

F16L 59/065 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2012 E 12748473 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2748238**

54 Título: **Paneles de aislamiento al vacío que contienen partículas poliméricas nanoporosas**

30 Prioridad:

26.08.2011 EP 11179075

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

25.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAHN, KLAUS;
KHAZOVA, ELENA;
SANDLER, JAN KURT WALTER;
FRICKE, MARC;
SOMMER, MARIA-KRISTIN y
HINGMAN, ROLAND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 607 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

Paneles de aislamiento al vacío que contienen partículas poliméricas nanoporosas

La presente invención se refiere a un panel de aislamiento al vacío que contiene partículas poliméricas nanoporosas como material del núcleo.

5 Los paneles de aislamiento al vacío (VIP) son conocidos como materiales amortiguadores de alta eficiencia. Dependiendo del material del núcleo y la presión negativa, con una conductividad térmica de aproximadamente 4 a 8 mW/mK presentan una acción amortiguadora del calor 8 a 5 veces mejor que los sistemas amortiguadores del calor convencionales.

10 Sin embargo, las buenas propiedades amortiguadoras del calor se pierden cuando estos paneles de aislamiento al vacío se ventilan por deterioros. La acción aislante solo se corresponde entonces con la de los materiales del núcleo usados. La vida útil está limitada temporalmente por la difusión de los gases ambientales a través de la lámina de barrera o envoltura en los paneles al vacío. Otra desventaja de los actuales paneles de aislamiento al vacío es la falta de combinación de baja conductividad térmica a presiones moderadas y a bajas densidades de 150 g/l.

15 Tales elementos amortiguadores se usan, por ejemplo, en aparatos de enfriamiento y refrigeración. Pero también se propuso ya el uso como amortiguación de edificios. Por el documento DE10 2008 023 870 A1 se conoce un elemento amortiguador al vacío para la amortiguación de edificios, del tipo descrito al principio, en el que las dos superficies principales de la envoltura están formadas de cristal, especialmente de lunas de cristal. Aquellos elementos amortiguadores al vacío con cubierta de cristal presentan, debido a una mayor conductividad térmica del cristal en comparación con el plástico, una amortiguación del calor no suficientemente eficaz para muchas aplicaciones.

20 Correspondientemente, existe la necesidad de encontrar materiales que, también a una presión por encima del intervalo de vacío y especialmente a presión normal, presenten propiedades conductoras del calor favorables, y concretamente a densidades al mismo tiempo bajas.

25 Como materiales del núcleo para los paneles de aislamiento al vacío pueden usarse materiales micro- o nanocelulares de células abiertas, destacando los materiales del núcleo nanocelulares por un cambio claramente menor de la conductividad térmica a un aumento de presión, por ejemplo, por deterioro de la permeación del vapor de agua y oxígeno en la envoltura. De esta manera se consigue una prolongación de la duración de la eficacia y una menor sensibilidad en comparación con los materiales de lámina.

30 Como materiales del núcleo nanocelulares se usan actualmente principalmente ácidos silícicos nanoporosos como, por ejemplo, se describen en el documento US 5.480.696. En estos materiales es desventajosa su hidrofilia. Por eso, para el uso como materiales del núcleo, los ácidos silícicos pulverulentos deben o bien hidrofobizarse o secarse de forma costosa.

35 También son adecuados materiales poliméricos nanocelulares basados en poliuretano, poliurea o resinas de melamina (documento WO2008/138978). Aunque su hidrofilia, especialmente en el caso de las resinas de melamina, es menos pronunciada, aún así se requiere secado. Además, la síntesis mediante un proceso de sol-gel es compleja y de costes extremadamente altos.

40 El documento US 2009/0148665 describe las propiedades que cabe esperar de cálculos de simulación de espumas poliméricas nanocelulares con un tamaño de poro promedio de 10 a 500 nm y una densidad en el intervalo de 240 - 600 kg/m³ y su posible aplicación en paneles sándwich o componentes estructurales para el aislamiento térmico. Pero la conductividad térmica de los materiales compuestos se eleva debido a los componentes adicionales.

45 El documento US 2007/0259979 describe materiales compuestos de una matriz de aerogel orgánica basada en poliuretanos y cargas de aerogel inorgánicas, por ejemplo, aerogel de sílice. Los materiales compuestos se obtienen según el procedimiento de sol-gel a partir de una mezcla que contiene un precursor de gel orgánico y la carga de aerogel inorgánica, y posterior secado bajo condiciones supercríticas.

50 Paneles de aislamiento al vacío que contienen espumas poliméricas termoplásticas nanoporosas se describen en el documento WO 2011/144728.

Por tanto, es objetivo de la presente invención encontrar paneles de aislamiento al vacío y especialmente materiales del núcleo para paneles de aislamiento al vacío, así como procedimientos para su fabricación, que no presenten las desventajas anteriormente mencionadas y puedan producirse especialmente de manera sencilla y rentable sin secado complejo.

Correspondientemente se encontraron paneles de aislamiento al vacío que contienen una lámina de barrera y un material del núcleo con una densidad en el intervalo de 50 a 350 kg/m³, conteniendo el material del núcleo una mezcla de

A) 30 al 100 por ciento en peso de partículas poliméricas nanoporosas que presentan un número de células en el

ES 2 546 607 T3

intervalo de 1.000 a 100.000 células/mm, presentando al menos el 60 por ciento en peso de las partículas poliméricas nanoporosas un tamaño de partícula inferior a 100 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165, y

B) 0 al 70 por ciento en peso de ácido silícico pirógeno o precipitado.

5 Material del núcleo

El material del núcleo contiene los componentes en las proporciones en peso especificadas. Está constituido preferiblemente por los componentes A) y B)

El material del núcleo está constituido preferiblemente por una mezcla de

- 10 A) 25 al 95 por ciento en peso, preferiblemente 30 al 70 por ciento en peso, de partículas de espuma polimérica nanoporosa y
B) 5 al 75 por ciento en peso de ácido silícico pirógeno, preferiblemente 30 al 70 por ciento en peso de ácido silícico pirógeno o precipitado.

La densidad del material del núcleo de los paneles de aislamiento al vacío se encuentra en el intervalo de 50 a 350 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 70 a 300 kg/m³, con especial preferencia en el intervalo de 80 a 250 kg/m³.

- 15 El material del núcleo presenta preferiblemente un contenido de agua en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso, con especial preferencia en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso.

Componente A)

- 20 Según la invención, al menos el 60 por ciento en peso, preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso, con especial preferencia al menos el 99 por ciento en peso, de las partículas poliméricas nanoporosas presentan un tamaño de partícula inferior a 100 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165.

Se prefieren paneles de aislamiento al vacío en los que al menos el 50 por ciento en peso, preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso, con especial preferencia al menos el 99 por ciento en peso, de las partículas poliméricas nanoporosas (componente A) presentan un tamaño de partícula inferior a 63 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165.

- 25 Se usan con especial preferencia partículas poliméricas nanoporosas en las que al menos el 60 por ciento en peso de las partículas poliméricas nanoporosas (componente A) presentan un tamaño de partícula inferior a 100 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165 y al mismo tiempo al menos el 50 por ciento en peso de las partículas poliméricas nanoporosas un tamaño de partícula inferior a 63 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165.

- 30 Como partículas poliméricas nanoporosas pueden usarse partículas de poliestireno, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, poliuretano, resinas de melamina, fenol, resorcinol, urea-formaldehído o mezclas de los mismos. Se usan preferiblemente partículas poliméricas nanoporosas de poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo o poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

- 35 Las partículas poliméricas nanoporosas presentan un número de células promedio en el intervalo de 1.000 a 100.000 células/mm, preferiblemente de 2.000 a 50.000, y con especial preferencia de 5.000 a 50.000 células/mm. La densidad de la espuma se encuentra normalmente en el intervalo de 50 a 350 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 kg/m³, con especial preferencia en el intervalo de 10 a 250 kg/m³.

Según la invención, el término tamaños de poro "nanoporosos" comprende en el intervalo de 5 a 1000 nanómetros.

- 40 Según la invención, el término "número de células promedio" describe el número de células por mm. Puede determinarse a partir del diámetro medio de células de espuma circulares con superficies de la sección transversal equivalentes a las células reales en curvas de frecuencia/tamaño típicas, como pueden determinarse a partir de la evaluación de al menos 10 superficies de células reales de imágenes de microscopio electrónico representativas.

- 45 Según la invención, el término "densidad de la espuma" o también "densidad" describe la relación de la masa con respecto al volumen de la masa de moldeo nanoporosa espumada que puede determinarse según el procedimiento de ascensión o resulta aritméticamente del cociente de la masa con respecto al volumen de una pieza moldeada.

- 50 Según la invención, el término "masa de moldeo" o también "masa fundida polimérica" comprende tanto homo- como también copolímeros puros, así como mezclas de polímeros. Además, el término también contiene formulaciones que se basan en polímeros y los más variados aditivos. A modo de ejemplo se remite aquí solo a aditivos de proceso como, por ejemplo, estabilizadores, coadyuvantes de fluencia, aditivos colorantes, antioxidantes y aditivos similares conocidos para el experto.

Las espumas pueden ser de celularidad cerrada, pero preferiblemente son de celularidad abierta. "Celularidad cerrada" significa que están presentes una fase gaseosa discontinua y una fase polimérica continua.

“Celularidad abierta” significa que se trata de sistemas bi-continuos en los que la fase gaseosa y la fase polimérica representan respectivamente fases continuas, representando ambas fases fases interpenetrantes.

Las partículas poliméricas nanoporosas presentan una celularidad abierta (según DIN-ISO 4590) de más del 40 %, preferiblemente más del 50 %, con especial preferencia más del 75 %. En el caso ideal, al menos el 90 % de las células están abiertas, cuando no casi prácticamente todas las células, es decir, el esqueleto de la espuma está constituido solo por pasadizos.

Las partículas poliméricas nanoporosas usadas según la invención pueden prepararse, por ejemplo, como se describe a continuación.

Un procedimiento preferido para la preparación de partículas de espuma polimérica nanoporosa comprende las etapas

a) una carga de una masa fundida polimérica formada por polímeros termoplásticos con un agente de expansión bajo una presión y a una temperatura a las que el agente de expansión se encuentra en estado supercrítico,

b) un acondicionamiento térmico de la masa fundida polimérica cargada a una temperatura que se encuentra en el intervalo de - 40 a + 40 °C de la temperatura de transición vítrea del polímero puro,

c) se realiza una reducción de presión de la masa fundida polimérica cargada en la etapa a) con una tasa de reducción de la presión en el intervalo de 15.000 a 2000.000 MPa/s, y

d) trituración de la espuma polimérica nanoporosa obtenida en la etapa c) dando partículas de espuma con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 50 a 500 µm.

Preferiblemente, la masa fundida polimérica cargada en la etapa a) se acondiciona de tal manera que la temperatura en el momento de la espumación se encuentre en el intervalo de - 20 a + 35 °C la temperatura de transición vítrea de la masa fundida polimérica sin carga. Se prefiere especialmente un intervalo de temperatura que se desvía 0 a + 30 °C de la temperatura de transición vítrea del polímero puro.

Como temperatura de transición vítrea se designa la temperatura de transición vítrea que puede determinarse. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante DSC según DIN-ISO 11357-2 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.

En la primera etapa (etapa a), una masa de moldeo polimérica (masa fundida polimérica) se carga con un gas o un fluido como agente de expansión bajo una presión y a una temperatura a las que el agente de expansión se encuentra en el estado supercrítico.

Como polímeros termoplásticos para la masa fundida polimérica pueden usarse, por ejemplo, polímeros de estireno, poliamidas (PA), poliolefinas, como polipropileno (PP), polietileno (PE) o copolímeros de polietileno-propileno, poliácridatos, como poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliéster, como poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT), polisulfona, polietersulfona (PES), polietercetonas, polieterimididas o polietersulfuros (PES), polifeniléneter (PPE) o mezclas de los mismos. Se usan con especial preferencia polímeros de estireno, como poliestireno o copolímeros de estireno-acrilonitrilo o poliácridatos como poli(metacrilato de metilo).

Como polímeros son especialmente adecuados polímeros amorfos termoplásticamente procesables en los que están presentes no más del 3 % de proporciones cristalinas (determinado por DSC).

Como agentes de expansión son adecuados agentes de expansión sólidos, gaseosos o líquidos como dióxido de carbono, nitrógeno, aire, gases nobles como, por ejemplo, helio o argón, hidrocarburos alifáticos como propano, butano, hidrocarburos alifáticos parcialmente o completamente halogenados, como fluorocarburos, clorofluorocarburos, difluoroetano, alcoholes alifáticos u óxido nitroso (gas hilarante), prefiriéndose dióxido de carbono, gas hilarante y/o nitrógeno. Se prefiere muy especialmente dióxido de carbono.

El agente de expansión puede dosificarse y/o inyectarse directamente de forma supercrítica, o los parámetros de proceso del polímero que va a inyectarse pueden encontrarse en el momento de la inyección en un intervalo de manera que el agente de expansión sea supercrítico bajo estas condiciones. Para CO₂ a modo de ejemplo el punto crítico se encuentra a aproximadamente 31,1 °C y 7.375 MPa, para N₂O a modo de ejemplo el punto crítico se encuentra a aproximadamente 36,4 °C y 7.245 MPa.

La carga de agentes de expansión de la masa de moldeo polimérica o masa fundida puede realizarse según la invención en una cámara a presión, por ejemplo, un autoclave, o en una cavidad de molde o en una prensa extrusora. Según la invención es poco importante la temperatura exacta de la masa de moldeo polimérica en esta etapa, siendo ventajosa para esta primera etapa de carga una temperatura por encima de la temperatura crítica del agente de expansión y por encima de la temperatura de transición vítrea de la masa de moldeo polimérica, ya que la captación del agente de expansión por procesos de difusión se acelera a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea de la masa de moldeo polimérica y, por tanto, son posibles tiempos de carga más cortos.

Para la carga se ajusta una presión por encima de la presión crítica del agente de expansión, preferiblemente superior a 10 MPa, con especial preferencia superior a 20 MPa. Esta presión de carga es importante para la generación de una concentración de gas lo más alta posible en la masa de moldeo polimérica, y en el marco de las posibilidades técnicas de los recipientes a presión actuales puede ajustarse hasta 200 MPa.

- 5 En una variante, la carga puede realizarse en una prensa extrusora. En una variante ventajosamente configurada, la temperatura de la masa de moldeo polimérica está en el intervalo de la inyección del agente de expansión por encima de la temperatura de transición vítrea de la masa de moldeo, de manera que el agente de expansión pueda distribuirse y disolverse muy bien y rápidamente en la masa fundida. La presión de inyección se ajusta a este respecto generalmente más alta que la presión de la masa fundida en este intervalo. En una realización especialmente ventajosa, la presión de inyección se ajusta mediante una válvula de retención de presión a un valor constante alto. A este respecto, según la invención se ajusta un caudal másico de agente de expansión que, referido al caudal másico de la masa de moldeo polimérica, puede ascender al 1 al 60 % en peso, especialmente al 5 al 50 % en peso. El límite superior para la carga de agente de expansión representa a este respecto la concentración de saturación que puede alcanzarse a los parámetros presión y temperatura de la masa fundida cargada antes de la boquilla, que puede determinarse o bien empíricamente en el proceso o mediante procedimientos gravimétricos.

- 10 En una segunda etapa (etapa b) del procedimiento, la masa de moldeo polimérica cargada se enfría ahora bajo mantenimiento de la presión de carga superior a 10 MPa, preferiblemente superior a 20 MPa, a una temperatura que se encuentra entre -40 y +40 °C, preferiblemente entre -20 y +35 °C, con especial preferencia entre 0 y 30 °C, la temperatura de transición vítrea de la masa de moldeo polimérica sin cargar que puede determinarse mediante DSC según DIN-ISO 11357-2 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.

- 15 En una realización del procedimiento en autoclave, esta adaptación de la temperatura de la masa de moldeo polimérica puede realizarse después de aplicar la presión de carga. Alternativamente, esta temperatura también puede ajustarse antes de la aplicación de la presión de carga. En ambas variantes de procedimiento debe tenerse en cuenta un tiempo suficiente para la homogeneización de la temperatura, especialmente después de la inyección del agente de expansión frío en la cavidad. Además, en estas variantes de procedimiento debe considerarse un tiempo suficiente para alcanzar la concentración de saturación mediante la difusión, especialmente a mayores volúmenes de la masa de moldeo polimérica.

- 20 En otra variante en la prensa extrusora, la masa de moldeo cargada se enfría continuamente. En este caso pueden usarse todos los aparatos conocidos para el experto desde una prensa extrusora refrigerada hasta mezcladoras y enfriadoras en número y combinación discrecional. Para mantener la presión en la masa de moldeo cargada, puede aplicarse el uso de bombas de masa fundida para elevar la presión, que también pueden incorporarse en número y posición discrecional en el proceso. Una ventaja de la realización según la invención también se basa en que concretamente una síntesis segmentada de los segmentos del procedimiento ofrece un gran control sobre los parámetros locales presión y temperatura y puede realizarse un enfriamiento rápido y homogéneo de la masa de moldeo cargada bajo presión. Sin embargo, es condición que mediante un tiempo de permanencia y mezcla suficientes se realice una distribución homogénea de las moléculas de agente de expansión y el agente de expansión pueda disolverse completamente en la masa de moldeo polimérica.

- 25 Una rápida reducción de la presión de la masa de moldeo polimérica cargada y acondicionada térmicamente en la tercera etapa (etapa c) conduce a espumas poliméricas nanoporosas estables con menor densidad.

- 30 En una tercera etapa (etapa c) se realiza una reducción de la presión de la masa fundida polimérica cargada en la etapa a) con agente de expansión y acondicionada térmicamente en la etapa b) con una tasa de disminución de la presión en el intervalo de 15.000 a 2.000.000 MPa/s. La tasa de disminución de la presión se refiere al salto de presión que tiene lugar en el transcurso de un periodo de tiempo de un segundo antes de la espumación. A este respecto, la caída de presión asciende a al menos 10 MPa.

- 35 La presión antes de la reducción puede determinarse por un sensor de presión. Normalmente se reduce a presión atmosférica. Pero también puede aplicarse una ligera sobrepresión o depresión. La caída de presión se realiza generalmente repentinamente en el transcurso de 0,1 a 10 ms. La tasa de reducción de la presión puede determinarse, por ejemplo, aplicando una tangente en el intervalo de la caída de presión más fuerte en el diagrama de presión-temperatura.

- 40 En la forma de realización continua mediante prensa extrusora, la tasa de reducción de la presión se ajusta normalmente mediante la forma de boquilla. Generalmente se usa para esto una boquilla con al menos una sección de boquilla que preferiblemente presenta una longitud de 1 a 5 mm y una sección transversal de 0,1 - 25 mm².

- 45 Mediante el ajuste de una tasa de reducción de la presión en el intervalo de 1.000 a 2.000.000 MPa/s, preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 MPa/s, con especial preferencia en el intervalo de 40.000 a 500.000 MPa/s, puede prepararse una masa de moldeo polimérica con concentración de agente de expansión muy alta y correspondientemente menor viscosidad también a temperaturas de espumación homogéneas por encima de la temperatura de transición vítrea de la masa de moldeo no cargada con respecto a una morfología de espuma nanoporosa con al mismo tiempo densidad claramente menor de la espuma. Se ha mostrado que en algunos casos

pueden ser suficientes tasas de reducción de la presión de hasta 200.000 MPa/s. En estos casos, el procedimiento puede realizarse simplificado.

5 Esta tercera etapa (etapa c) puede realizarse de diferente forma en las diferentes variantes de procedimiento. En una variante en el autoclave, la tasa de reducción de la presión según la invención puede garantizarse opcionalmente mediante válvulas de conexión rápida o mediante la respuesta controlada de dispositivos de reducción de la presión como, por ejemplo, un disco de ruptura. En una variante según la invención en una cavidad de un molde, la tasa de reducción de la presión puede realizarse mediante el rápido agrandamiento de la cavidad.

En la realización preferida en una prensa extrusora, la tasa de reducción de la presión se garantiza por la capacidad de la prensa extrusora, así como la geometría de la boquilla.

10 Además, la presente invención se refiere a otros aparatos y procedimientos técnicamente transformables habituales para el experto competente para la preparación de espumas poliméricas nanoporosas de este tipo mediante la rápida reducción de la presión anteriormente descrita según la invención de una masa de moldeo polimérica acondicionada térmicamente según la invención.

15 Dependiendo de la geometría de boquilla usada, especialmente en el proceso de extrusión pueden prepararse estructuras de espuma y finalmente espumas poliméricas en distinta forma. En realizaciones preferidas del procedimiento según la invención se preparan perfiles macizos, por ejemplo, planchas o también perfiles huecos.

20 En una configuración del procedimiento también preferida, la espuma polimérica se tritura en otra etapa de procedimiento (etapa d opcional) en cuerpos moldeados en forma de partículas, gránulos o polvos poliméricos espumados, por ejemplo, mediante un disco de corte, un granulador, una cuchilla, un hacha de cocina o un molino. A este respecto, la etapa de trituración puede conectarse preferiblemente en conexión directa a la reducción de presión, pero también puede realizarse separada en un momento de tiempo posterior. A este respecto puede ser ventajoso refrigerar la espuma polimérica, por ejemplo, mediante agua con hielo, hielo seco o nitrógeno líquido.

25 La trituración en la etapa d) puede realizarse en una o varias etapas, en el último caso mencionado en uno o en varios dispositivos diferentes. Por ejemplo, la espuma polimérica nanoporosa puede someterse inicialmente a un trituración previa y a continuación a una trituración posterior. Una trituración posterior puede realizarse de manera ventajosa en un molino de corte o un molino de chorro en contracorriente de lecho fluidizado. Las partículas de espuma después de la trituración presentan preferiblemente un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 10 µm a 10 mm, con especial preferencia en el intervalo de 50 µm a 0,5 mm.

30 Como dispositivo para la trituración se consideran especialmente trituradoras de husillo, cizallas de rotor, trituradoras de uno y varios árboles, molinos de rodillos, molinos de finos, unidades de molienda en fino, molinos de discos de impacto, molinos de martillos y molinos de chorro en contracorriente de lecho fluidizado.

Procedimientos y dispositivos para la trituración de materiales orgánicos son ampliamente conocidos para el experto. El experto elige un dispositivo adecuado en función de la cantidad que va a triturarse, el caudal deseado, el tamaño de partícula que va a lograrse y la fragilidad del material usado.

35 En la posterior aplicación también son una gran ventaja la fluidez en el lecho y la baja densidad de la espuma polimérica nanoporosa en el estado comprimido. Otra ventaja de los lechos son los diámetros de partícula que pueden ajustarse de forma controlada, así como su distribución de tamaños mediante la elección del procedimiento de trituración.

40 Las partículas poliméricas nanoporosas pueden usarse como tales o en mezcla con otros componentes funcionales como materiales aislantes del calor. Un material aislante del calor es, por lo tanto, una mezcla que contiene las espumas poliméricas nanoporosas. La selección de componentes funcionales adecuados como aditivos depende del campo de aplicación.

45 La invención se refiere a paneles de aislamiento al vacío que contienen las espumas poliméricas nanoporosas, así como al uso de espumas poliméricas nanoporosas para la amortiguación del calor. Los materiales que pueden obtenerse para la amortiguación del calor se usan preferiblemente especialmente en construcciones, o para el aislamiento del frío, especialmente en el sector móvil, logístico o estacionario, por ejemplo, aparatos de refrigeración o para aplicaciones móviles.

50 Otros posibles componentes de estos materiales aislantes del calor son, por ejemplo, compuestos que pueden absorber, dispersar y/o reflejar rayos de calor en el intervalo de infrarrojos, especialmente en el intervalo de longitudes de onda entre 3 y 10 µm. Se denominan en general opacificantes de infrarrojos. El tamaño de partícula de estas partículas asciende preferiblemente a de 0,5 a 15 micrómetros. Ejemplos de sustancias de este tipo son especialmente óxidos de titanio, óxidos de circonio, ilmenita, titanatos de hierro, óxidos de hierro, silicatos de circonio, carburo de silicio, óxidos de manganeso, grafito y hollín.

55 Para el refuerzo mecánico pueden usarse fibras como aditivos. Estas fibras pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Ejemplos de fibras inorgánicas son preferiblemente lana de vidrio, lana de roca, fibras de basalto, lana de

escoria, fibras cerámicas que consisten en masas fundidas de aluminio y/o dióxido de silicio, así como otros óxidos metálicos inorgánicos, y fibras de dióxido de silicio puras como, por ejemplo, fibras de sílice. Las fibras orgánicas son preferiblemente, por ejemplo, fibras de celulosa, fibras textiles o fibras de plástico. Se usan las siguientes dimensiones: diámetro preferiblemente 1-12 micrómetros, especialmente 6-9 micrómetros; longitud preferiblemente 1-25 mm, especialmente 3-10 mm.

Componente B)

Por motivos técnicos y económicos, a la mezcla pueden añadirse materiales de carga inorgánicos. Se usan preferiblemente distintas modificaciones sintéticamente producidas de dióxido de silicio como, por ejemplo, ácido silícico pirógeno, ácidos silícicos precipitados, ácidos silícicos de arco eléctrico, polvos volátiles que contienen SiO₂ que se forman mediante oxidaciones de monóxido de silicio volátil en la preparación electroquímica de silicio o ferrosilicio. Igualmente ácidos silícicos que se preparan mediante la lixiviación de silicatos como silicato de calcio, silicato de magnesio y silicatos mixtos como, por ejemplo, olivina (silicato de magnesio-hierro) con ácidos. Además, se usan compuestos que contienen SiO₂ que se producen naturalmente como tierras de diatomeas y tierras de infusorios. También pueden usarse: minerales térmicamente hinchados como preferiblemente perlita y vermiculita. Dependiendo de la necesidad pueden añadirse preferiblemente óxidos metálicos de partículas finas como preferiblemente óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro.

Preferiblemente se usa como componente B) ácido silícico pirógeno con una superficie específica según BET de 90 a 500 m²/g y un tamaño de partícula primario promedio en el intervalo de 5 a 30 nm.

El ácido silícico pirógeno presenta preferiblemente un contenido de agua en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso, con especial preferencia en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso.

Fabricación del panel de aislamiento al vacío

La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación del panel de aislamiento al vacío anteriormente descrito en el que una mezcla de los componentes A) y dado el caso B), así como otros constituyentes del material del núcleo, se carga en una envoltura y la envoltura rellena se evacúa a continuación y se suelda. Como envoltura se usa preferiblemente una película de polímero que presenta un recubrimiento metálico, con especial preferencia se usa una lámina de poli(tereftalato de etileno) metalizada.

La mezcla de los componentes A) y B), así como dado el caso otros componentes para el material del núcleo, puede tener lugar en general en diversas unidades de mezcla. Sin embargo, preferiblemente se usan mezcladoras planetarias o mezcladoras de rueda gigante. A este respecto es ventajoso mezclar previamente primero las fibras con una parte de los segundos componentes de mezcla como un tipo de mezcla madre para así garantizar una disgregación completa de las fibras. Después de la disgregación de las fibras se realiza la adición de la gran parte de los componentes de mezcla.

Después de terminar el proceso de mezcla, la densidad aparente de la mezcla puede ascender, dependiendo del tipo y la cantidad de los componentes, a entre preferiblemente 40-180 kg/m³, preferiblemente 40-120 kg/m³. La fluidez de la mezcla porosa resultante es muy buena, de manera que puede comprimirse sin problemas y homogéneamente en planchas, entre otros, también, por ejemplo, puede llenarse en las cavidades de unidades constructivas huecas y comprimirse. Al comprimir dando placas puede influirse esencialmente, mediante la fijación de determinados espesores de placa, sobre el peso, la densidad y, a consecuencia de esto, también la conductividad térmica del material aislante.

El uso de espumas poliméricas nanoporosas como material aislante del calor del núcleo en paneles de aislamiento al vacío permite el ajuste de una combinación óptima de conductividad térmica a baja presión, vida útil y baja densidad en función de los parámetros tamaño de las células y densidad de la espuma, así como el tamaño de partícula ajustado y la distribución de tamaños de partícula. Como materiales del núcleo pueden usarse las espumas poliméricas nanoporosas directamente como lecho suelto o como cuerpos moldeados comprimidos.

Los paneles de aislamiento al vacío (VIP) están constituidos por un material del núcleo y una lámina de barrera como envoltura estanca al gas. En el caso de la envoltura usada se llega a un estanqueidad al gas muy alta. El panel de aislamiento al vacío según la invención se envuelve, por tanto, generalmente con una o varias láminas de plástico o metal, especialmente con una lámina de plástico provista de una o varias capas de evaporación metálica como lámina de barrera. Como láminas de plástico son adecuadas, por ejemplo, láminas laminadas o coextruidas que presentan capas de poliéster, poliamida, poli(alcohol vinílico) y/o polipropileno. Debido a la mayor estanqueidad al gas se usan preferiblemente láminas de plástico metalizadas, especialmente láminas compuestas de aluminio como lámina de barrera. La lámina de barrera presenta preferiblemente un espesor en el intervalo de 10 a 500 µm, preferiblemente en el intervalo de 50 a 200 µm. El espesor de la capa metálica se encuentra preferiblemente en el intervalo 0,1 a 15 µm, con especial preferencia en el intervalo de 5 y 10 µm.

Para la preparación de los paneles de aislamiento al vacío según la invención, los componentes A) y B) pueden llenarse, por ejemplo, en una bolsa abierta por un lado de la lámina de barrera, llevarse a la forma deseada mediante sacudida o compresión, evacuarse y sellarse.

5 Los paneles de aislamiento al vacío según la invención son especialmente adecuados para la amortiguación del calor en la construcción de vehículos. Mediante éstos pueden producirse, por ejemplo, piezas de revestimiento interior planas para la construcción de vehículos que presentan propiedades de amortiguación del calor favorables. Ha demostrado ser especialmente ventajoso usar para esto los materiales pulverulentos según la invención, ya que las piezas de vehículos correspondientes deben satisfacer altos requisitos con respecto a una forma compleja o con respecto a una construcción compleja.

Los paneles a vacío así producidos son especialmente de gran importancia allí donde por motivos de espacio solo sean posibles bajos espesores de amortiguación; por ejemplo, en el sector de los automóviles, en el sector de los frigoríficos o en la renovación de edificios.

10 **Ejemplos**

Sustancias de uso:

PMMA 6N: PMMA Plexiglas 6N de Evonik Röhm GmbH con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 102 °C (medida con DSC según ISO 11357-2, tasa de calentamiento: 20K/min)

15 Ácido silícico pirógeno: Aerosil 300 de Evonik Degussa GmbH (superficie específica 300 ± 30 m²/g (BET) y un tamaño de partícula primaria promedio de 7 nm

Preparación de una espuma polimérica nanoporosa basada en PMMA

Se preparó una espuma polimérica nanoporosa con baja densidad en un procedimiento de extrusión continuo.

20 A este respecto se usó como masa de moldeo polimérica un PMMA Plexiglas 6N de la empresa Evonik Röhm GmbH como se suministró. En la etapa 1 se fundió la masa de moldeo polimérica en una prensa extrusora (Leistritz 18 mm) a un caudal de 2,26 kg/h y se homogeneizó. En conexión directa a la plastificación de la masa de moldeo polimérica se inyectó CO₂ supercrítico con una presión de aproximadamente 475 bar en la masa de moldeo a una temperatura de la masa fundida de aproximadamente 220 °C. Para esto se ajustó un caudal másico de aproximadamente 0,780 kg/h de CO₂, de lo cual resultó una carga de aproximadamente el 34,5 % en peso referido a la masa de polímero.

25 La masa de moldeo cargada descendió luego a una temperatura de aproximadamente 103 °C antes de la boquilla mediante los elementos de mezcla y de enfriamiento. La presión a lo largo del recorrido del proceso después de la inyección del agente de expansión se mantuvo mediante el uso de bombas de masa fundida por encima de un valor mínimo de 350 bar.

30 Mediante la extrusión de la masa de moldeo cargada bajo esta presión y este caudal másico total a través de una boquilla redonda con 0,5 mm de diámetro y una longitud de 1,8 mm pudo ajustarse una tasa de reducción de la presión según la invención en el intervalo de 80.000 MPa/s de la masa de moldeo polimérica térmicamente acondicionada según la invención.

35 En este procedimiento resultó una espuma polimérica nanoporosa translúcida ópticamente homogénea continuamente extruida con una densidad de la espuma promedio de aproximadamente 200 kg/m³ y un diámetro celular promedio de aproximadamente 100 nm. La espuma polimérica tuvo un aspecto azulado en la luz de reflexión y apareció ligeramente rojiza en la luz transmitida.

Molienda

40 Las hebras de espuma polimérica nanoporosa obtenidas basadas en PMMA se molieron en polvos con ayuda de un molino de chorro en contracorriente de lecho fluidizado (empresa Hosokawa Alpine, modelo AFG 200). La molienda se realizó a temperatura ambiente sin fragilización del material.

Para la caracterización de la espuma de PMMA molida se usó el tamizado con haz de luz con la máquina de tamizado Rhewum LPC 200 LC (V = 40 m³/h, n = 20 rpm, ionizador 10 kV). Los puntos de tamizado importantes para esto se fijaron en 63 µm y 100 µm. El análisis granulométrico se realizó según DIN 66165. A un número de revoluciones de 6000 min⁻¹ se alcanzó la siguiente distribución de tamaños de partícula:

Fracción granulométrica	Proporción en peso
< 63 µm	53 %
63 µm - 100 µm	14 %
> 100 µm	33 %

45 **Mezcla**

Las mezclas de la espuma polimérica nanoporosa molida con el ácido silícico pirógeno se prepararon con ayuda de

la mezcladora de rueda grande modelo RRM 200 de la empresa J. Engelsmann AG al tiempo de mezcla de 6 horas con esferas de molienda.

Fabricación de paneles de aislamiento al vacío

- 5 Para la fabricación de los paneles de aislamiento al vacío, los distintos polvos nanocelulares se llenaron en lámina de barrera de PET varias veces metalizado habitual en el comercio, a continuación se evacuó durante 20 min y se soldó estanco al gas. En todos los experimentos se ajustaron exactamente las mismas láminas, las mismas máquinas de evacuación (empresa The vac company®) y las mismas condiciones de evacuación.

La dimensión del panel a vacío ascendió respectivamente a 20 x 20 x 1,5 cm. La medición de la conductividad térmica se realizó a 10 °C según DIN 52612.

- 10 Los contenidos de agua se determinaron según pesada diferencial. Los VIP se abrieron después de las mediciones de conductividad térmica y se pesó el material del núcleo. Luego se secó el núcleo a 110 °C en una estufa de secado a vacío durante 3 h y se pesó de nuevo. A partir de la diferencia de masa puede determinarse el contenido de agua en VIP con la exactitud del 0,3 % en peso.

Como carga para los paneles de aislamiento al vacío se usaron los siguientes polvos nanocelulares:

- 15 P1: ácido silícico pirógeno Aerosil 300, sin secar
 P2: ácido silícico pirógeno Aerosil 300, secado
 P3 hebras de espuma polimérica nanoporosa molidas basadas en PMMA, preparadas como se ha descrito anteriormente
 20 P4 mezcla del 50 % en peso de hebras de espuma polimérica nanoporosa molidas (P3) basadas en PMMA, preparadas como se ha descrito anteriormente, y 50 % en peso de ácido silícico pirógeno sin secar (P1)

Tabla 1: Propiedades de los paneles de aislamiento al vacío

Ejemplo	Relleno	Densidad del material del núcleo [kg/m ³]	Contenido de agua del material del núcleo [% en peso]	CT [mW/mK]
1 (comparación)	P1	180	10,0	9
2	P2	160	0,5	4
3	P3	180	0,1	4
4	P4	180	5,0	5

Debido a la evaporación del agua del ácido silícico pirógeno y el aumento de presión formado por esto en el panel, el Ejemplo comparativo 1 muestra una alta conductividad térmica (CT).

- 25 El Ejemplo 4 muestra que hasta una proporción de peso del 50 % de las hebras de espuma polimérica nanoporosa molidas no es necesario ningún secado de la mezcla de polvo de las hebras de espuma polimérica nanoporosa molidas y ácido silícico pirógeno sin secar.

REIVINDICACIONES

1. Panel de aislamiento al vacío que contiene una lámina de barrera y un material del núcleo con una densidad en el intervalo de 50 a 350 kg/m³, caracterizado porque el material del núcleo contiene una mezcla que contiene
- 5 A) 30 al 100 por ciento en peso de partículas poliméricas nanoporosas que presentan un número de células en el intervalo de 1.000 a 100.000 células/mm, en el que al menos el 60 por ciento en peso de las partículas poliméricas nanoporosas presentan un tamaño de partícula inferior a 100 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165, y
B) 0 al 70 por ciento en peso de ácido silícico pirógeno o precipitado.
- 10 2. Panel de aislamiento al vacío según la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos el 50 por ciento en peso de las partículas poliméricas nanoporosas presentan un tamaño de partícula inferior a 63 µm en el análisis granulométrico según DIN 66165.
3. Panel de aislamiento al vacío según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el material del núcleo está constituido por una mezcla
- 15 A) del 25 al 95 por ciento en peso de partículas de espuma polimérica nanoporosa y
B) del 5 al 75 por ciento en peso de ácido silícico pirógeno o precipitado.
4. Panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el material del núcleo presenta un contenido de agua en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso.
- 20 5. Panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las partículas poliméricas nanoporosas están constituidas por poliestireno, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, poliuretano, poliurea, resinas de melamina, fenol, resorcinol, urea-formaldehído o mezclas de los mismos.
6. Panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la lámina de barrera está constituida por una lámina de plástico metalizada.
- 25 7. Panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la lámina de barrera presenta un espesor en el intervalo de 10 a 500 µm.
8. Procedimiento para la fabricación de un panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque una mezcla de los componentes A) y B) se rellena en una lámina de barrera y la lámina de barrera rellena se evacúa a continuación y se suelda.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como componente B) se usa ácido silícico pirógeno con una superficie específica según BET de 90 a 500 m²/g y un tamaño de partícula primaria promedio en el intervalo de 5 a 30 nm.
10. Uso del panel de aislamiento al vacío según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la amortiguación del calor en la construcción de vehículos.