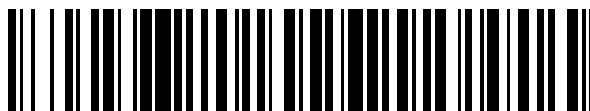


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 166**

51 Int. Cl.:

C08J 9/28 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010** **E 10853889 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015** **EP 2588517**

54 Título: **Partículas nanoporosas inorgánicas con aglomerante de poliuretano dispersable en agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2015

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

ZHANG, YAHONG;
HUO, YANLI;
COSTEUX, STÉPHANE y
KALANTAR, THOMAS H

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 549 166 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

Partículas nanoporosas inorgánicas con aglomerante de poliuretano dispersable en agua

Antecedente de la invención*Campo de la invención*

- 5 La presente invención se refiere a un artículo fabricado, a un procedimiento para la fabricación del artículo fabricado y a un método para usar el artículo. El artículo fabricado comprende partículas nanoporosas inorgánicas unidas entre sí con un aglomerante de poliuretano dispersable en agua.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los materiales nanoporosos inorgánicos tales como los materiales de tipo aerogel ofrecen extraordinarias propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los materiales de aerogel no son actualmente útiles en aplicaciones de construcción y edificación debido a su coste y a sus propiedades mecánicas delicadas. Actualmente no es factible preparar materiales de aerogel en forma de una única tabla o plancha de tamaño útil para la construcción; desde luego no en el intervalo de costes de las planchas y tableros tradicionales hechos de espuma aislante. Una parte del proceso de producción de aerogeles implica eliminar una gran cantidad de volumen de
15 disolvente de la estructura de nanoporos, típicamente mediante extracción con dióxido de carbono supercrítico en un autoclave, o bien mediante otros métodos de secado exigentes. Tal procedimiento es muy complicado para una única tabla o plancha de tamaño útil para la construcción. Incluso así, los aerogeles tienden a ser fácilmente desmenuzables y a desmoronarse para transformarse en polvo, con cualquier fuerza abrasiva, algo que es común durante el proceso de manejo de los materiales en un sitio de construcción. Por lo tanto, es conveniente desarrollar una tabla o plancha de un material similar al aerogel que sea menos costosa que moldear una tabla solo de aerogel y que sea menos desmenuzable que una tabla solo de aerogel.

- Ha habido numerosos intentos de preparar materiales aislantes que contienen aerogel que estén más dispuestos para aplicaciones de construcción que una tabla de aerogel solo. Por ejemplo, hay composiciones que combinan una matriz de espuma polimérica que comprende un componente de aerogel. El documento de la patente de
25 Estados Unidos US 6.040.375 describe una espuma compuesta que comprende de 10 a 90 % en volumen de un aerogel de SiO₂ y de 90 a 10 % en volumen de una matriz polimérica en espuma. El documento US2008/0287561 describe también espumas poliméricas que contienen partículas de aerogel dispersadas en la matriz polimérica. Las partículas de aerogel necesitan un revestimiento para evitar que el polímero penetre en los poros del material de aerogel. El documento de la patente de Estados Unidos US 6.136.216 describe una composición de aerogel y gelatina que se hace espuma. La composición se puede conformar en diversas formas. El documento de la patente de Estados Unidos 5.137.927 describe una espuma de poliestireno que contiene partículas de aerogel dispersadas en ella. El documento WO2007/146945A2 describe compuestos flexibles aerogel / espuma de células abiertas. En cada una de estas referencias un aglomerante en espuma contiene partículas de aerogel.

- Otras tecnologías emplean un aglomerante no en forma de espuma para adherir entre sí las partículas de aerogel. El
35 documento US2010/0080949 describe el empleo de partículas de aerogel híbridas de sílice y polímero o de perlas enlazadas covalentemente con un aglomerante para preparar compuestos de aerogel. Las partículas de aerogel de esta invención son un híbrido de materiales orgánicos e inorgánicos. El documento de la patente de Estados Unidos US 5.656.195 describe piezas moldeadas de aerogel que necesitan de 0,5 a 10 por ciento en peso (respecto del peso de aerogel) de silicatos laminares y/o minerales de arcilla para mejorar la resistencia a la rotura. El documento US2004/0077738 describe un artículo aislante en capas que incluye un componente que comprende aerogel y un aglomerante acuoso y partículas no porosas huecas presumiblemente para disminuir la densidad del artículo.

- Además de las propiedades de aislamiento térmico y de baja densidad, la flexibilidad es conveniente en una estructura de aerogel, en particular para aplicaciones de aislamiento en construcción y edificación, en las cuales se puede necesitar conformar el material aislante en distintas formas para transportarlo, manipularlo y aplicarlo. La
45 NASA (Administración Nacional para el Espacio y la Aeronáutica) de Estados Unidos ha informado acerca de recientes desarrollos en artículos monolíticos flexibles de aerogel reticulado que comprenden un revestimiento polimerizado y químicamente enlazado sobre la estructura de aerogel (véase la publicación LEW-18265 de fecha 06-04-09). También es evidente algún grado de flexibilidad en piezas y artículos de monolitos de aerogel modificado con amina reticulados con moléculas de di-isocianato (véase Capadona et al, Polymer 47 (2006) 5754-5761). En
50 ambos casos, estos procesos requieren moldear una única estructura reticulada monolítica, un procedimiento que es una tarea formidable para piezas o artículos aislantes de tamaño de los usados para construcción.

- Es conveniente una estructura aislante térmicamente, en particular una estructura flexible aislante térmicamente, que comprenda principalmente partículas nanoporosas inorgánicas tal como partículas de aerogel unidas entre sí con un ligante o aglutinante, pero sin un revestimiento funcional de las partículas nanoporosas inorgánicas. Todavía
55 más conveniente es una estructura tal que no necesita un revestimiento sobre las partículas nanoporosas inorgánicas, la presencia de partículas no porosas huecas o la presencia de silicatos laminares o minerales arcillosos para conseguir baja densidad, flexibilidad y resistencia.

Breve compendio de la invención

Es un objeto de una realización de la presente invención proporcionar un material aislante térmico de baja densidad que está hecho principalmente de partículas nanoporosas inorgánicas, pero que puede ser flexible, y que no necesita un revestimiento funcional sobre las partículas nanoporosas inorgánicas, la presencia de partículas no porosas huecas o la presencia de silicatos laminares o minerales arcillosos para conseguir flexibilidad y resistencia. También es un objetivo de una realización de la presente invención alcanzar los objetivos previamente mencionados con un aglutinante que no esté en forma de espuma.

De manera sorprendente, la presente invención proporciona una solución a este objetivo mediante la formación de un artículo de partículas nanoporosas inorgánicas utilizando un poliuretano dispersable en agua no espumado como aglutinante para partículas nanoporosas inorgánicas.

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se describe en las reivindicaciones que acompañan esta memoria.

En un primer aspecto, la presente invención es un artículo que comprende partículas nanoporosas inorgánicas unidas entre sí mediante un poliuretano dispersable en agua no espumado, que comprende 75 por ciento en volumen o más de partículas nanoporosas inorgánicas respecto del volumen total del artículo y que tiene una densidad de 0,14 gramos por centímetro cúbico o menos y una conductividad térmica de 25 miliwatt por metro²*Kelvin o menos y que tiene un espesor de al menos 0,5 centímetros, en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de componentes orgánicos con reactividad latente para enlace covalente y de recubrimientos funcionales sobre la parte exterior de las partículas y las partículas y el artículo están funcionalmente libres de partículas no porosas huecas, silicatos laminares y minerales arcillosos.

Las realizaciones del primer aspecto pueden incluir cualquiera de las siguientes características adicionales o cualquier combinación de más de una de las mismas: tener las partículas nanoporosas inorgánicas presentes en una concentración de 90 por ciento en volumen o más, respecto del volumen total del artículo; tener un espesor y suficiente flexibilidad para doblar un plano perpendicular al espesor al menos 90° alrededor de un mandril que tiene un diámetro igual al espesor del artículo sin desmoronamiento o fractura macroscópica; ser el poliuretano dispersable en agua poliuretano alifático termoplástico; contener el poliuretano dispersable en agua una forma de ácido dimetilolpropiónico; estar reticulado el poliuretano dispersable en agua; incluir las partículas nanoporosas inorgánicas partículas de aerogel que contienen dióxido de silicio; tener las partículas nanoporosas inorgánicas paredes porosas que son suficientemente hidrofóbicas de tal modo que se descarte la absorción de agua a través de la estructura porosa de las partículas; estar en forma de tabla o plancha de al menos dos centímetros de espesor, quince centímetros de anchura y quince centímetros de longitud; y comprender una placa de revestimiento sobre al menos una superficie del artículo.

En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar el artículo del primer aspecto, que comprende las etapas siguientes: (a) dispersar partículas nanoporosas inorgánicas en una dispersión acuosa de un poliuretano dispersable en agua no espumado para formar una dispersión empastada; (b) moldear la dispersión empastada en un molde; y (c) secarla para formar un artículo según el primer aspecto, en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de componentes orgánicos que tengan reactividad latente para enlazarse covalentemente y de revestimientos funcionales sobre la parte exterior de las partículas.

Las realizaciones del segundo aspecto de la invención pueden incluir además cualquiera de las siguientes características adicionales o cualquier combinación de más de una de las mismas: las partículas nanoporosas inorgánicas están presentes en la dispersión empastada en una concentración suficiente para dar como resultado un 90 por ciento en volumen, o más, del volumen del artículo, respecto del volumen del artículo final; el poliuretano dispersable en agua es un poliuretano alifático; el poliuretano dispersable en agua contiene una forma de ácido dimetilolpropiónico; después de la etapa (c), el poliuretano dispersable en agua se reticula y el reticulado se induce en cualquier punto antes, durante o después de la etapa (c); y las partículas nanoporosas inorgánicas tienen paredes porosas que son suficientemente hidrofóbicas de tal modo que se descarte la absorción de agua a través de la estructura porosa de las partículas.

En un tercer aspecto, la presente invención es un método para usar el artículo del primer aspecto de la invención, que comprende colocar el artículo del primer aspecto en una estructura entre dos áreas que pueden tener diferentes temperaturas.

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar el artículo de la presente invención. El artículo de la presente invención es útil como material aislante térmico, en particular en aplicaciones en las cuales se necesitan aislantes que tengan flexibilidad y baja conductividad térmica, así como para aislamiento sonoro (disminución de ruido). Entre los usos concretos del artículo de la presente invención se incluyen el aislamiento y la atenuación acústica (aislamiento acústico) de tuberías y depósitos en aplicaciones tales como paneles de electrodomésticos y aislamiento en edificios.

Descripción detallada de la invención

Los métodos de ensayo mencionados se refieren al método de ensayo más reciente en la fecha de solicitud de este documento, a menos que el número del método de ensayo incluya una fecha diferente. Las referencias a los métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la sociedad del ensayo como al número del método de ensayo. En este documento se aplican las siguientes abreviaturas de métodos de ensayo: ASTM se refiere a la American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Ensayos y Materiales); EN se refiere a Norma Europea (European Norm); DIN se refiere a Deutsches Institute für Normung (Instituto Alemán de Normalización) e ISO significa International Organization for Standards (Organización Internacional de Estándares).

“Múltiple” quiere decir dos o más. “Y/o” significa “y, o, de forma alternativa”. Todos los intervalos incluyen los extremos o puntos finales, a menos que se indique otra cosa.

“Longitud”, “anchura” y “espesor” son las tres dimensiones mutuamente perpendiculares de un artículo. La longitud es la dimensión que tiene una magnitud equivalente a la dimensión de mayor magnitud entre las tres: longitud, anchura y espesor. El espesor tiene una magnitud igual a la magnitud más pequeña entre las tres: longitud, anchura y espesor. La anchura tiene un valor de magnitud igual a la longitud, al espesor, tanto a la longitud como al espesor o un valor de la magnitud comprendido entre el de la longitud y el espesor.

“Funcionalmente libre” quiere decir, en este documento, que, si está presente, la concentración está por debajo de aquella que podría tener un efecto material sobre las propiedades físicas del artículo de la presente invención, a menos que se defina de manera específica otra cosa en este documento. Por ejemplo, decir que las partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de un revestimiento significa que no hay un efecto material sobre las propiedades físicas del artículo de la presente invención que contiene las partículas nanoporosas inorgánicas debido a la presencia del revestimiento. Dentro del alcance de la definición de “funcionalmente libre” está “libre de” (que significa ausente).

Entre las partículas nanoporosas inorgánicas para usar en la presente invención se incluyen partículas de aerogel, xerogel, criogel, zeolitas, alcogel seco y materiales celulares mesoestructurados. Las partículas nanoporosas son partículas que tienen definidos poros dentro de la partícula que tienen un diámetro de sección transversal promedio menor de un micrómetro. De manera conveniente, las partículas nanoporosas para usar en la presente invención tienen diámetros de sección transversal promedio de poro de 500 nanómetros (nm) o menos, preferentemente de 250 nm o menos, todavía más preferentemente de 100 nm o menos y todavía incluso más preferentemente de 70 nm o menos. Típicamente, los diámetros de sección transversal promedio de poro de las partículas nanoporosas son de 5 nm o más. Los diámetros de sección transversal promedio de poro de las partículas nanoporosas se determinan utilizando cálculos según la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET), con datos de curvas de desorción recogidos utilizando el método de Barrett-Joyner-Henda (véase, K.S.W. Sing et al. Pure & Appl. Chem., vol. 57, número 4, páginas 603-619 (1985)). El tamaño de los poros y la clasificación de las isotermas siguen los estándares IUPAC.

Las partículas nanoporosas inorgánicas de la presente invención son diferentes de los sistemas particulados de aerogel híbridos orgánicos-inorgánicos tales como los descritos en la solicitud de patente de Estados Unidos US2010/0080949 porque las partículas nanoporosas inorgánicas de la presente invención están libres de componentes orgánicos que tengan reactividad latente al enlace covalente (es decir, reactividad susceptible de formar enlaces covalentes) y, de forma conveniente, están completamente libres de componentes orgánicos.

Los materiales nanoporosos inorgánicos de la presente invención están en forma de “partículas” unidas entre sí mediante un aglomerante de poliuretano. En este documento, el término “partícula” se usa para referirse a objetos de cualquier forma. Las partículas de materiales nanoporosos inorgánicos para usar en la presente invención tienen típicamente una dimensión mayor comprendida en el intervalo de cinco micrómetros a cinco milímetros. De forma conveniente, la dimensión mayor de la partícula es de 50 micrómetros o mayor, incluso más preferentemente es de 200 micrómetros o mayor. Al mismo tiempo, de forma conveniente, la dimensión mayor de la partícula es de cuatro milímetros o menos, preferentemente de dos milímetros o menos. En una realización especialmente conveniente se emplea una distribución ancha de tamaño de partículas, o incluso partículas con una distribución de tamaño de partículas multimodal (por ejemplo, bimodal o trimodal), para conseguir un empaquetamiento de partículas más denso, el cual no se puede alcanzar con una distribución estrecha de tamaños de partículas.

Las partículas nanoporosas inorgánicas constituyen la mayor parte del volumen de un artículo de la presente invención. Típicamente, las partículas nanoporosas inorgánicas dan cuenta del 75 % del volumen del artículo, o más. De manera conveniente, las partículas nanoporosas inorgánicas están presentes en un artículo de la presente invención en una concentración de 85 % en volumen o más, 90 % en volumen o más, todavía más preferentemente 95 % en volumen o más y pueden estar presentes en una concentración de 98 % en volumen o más, respecto del volumen total del artículo. Típicamente, la concentración de partículas nanoporosas en los artículos de la presente invención es de 99 % o menos con el fin de asegurar que existe un volumen suficiente de aglomerante para adherir las partículas entre sí.

Los materiales de tipo aerogel inorgánico son quizás los materiales nanoporosos mejor conocidos que son adecuados para usar en la presente invención. Los materiales inorgánicos de tipo aerogel incluyen los fabricados con óxidos metálicos, como sílice, alúmina, dióxido de titanio y dióxido de cerio, preparados mediante técnicas sol-gel. Los compuestos de aerogel a base de silicio (Si) o de aluminio (Al) son los materiales usados con más frecuencia. Un material de aerogel común y especialmente conveniente para usarlo en forma de partículas nanoporosas en la presente invención lo constituyen los aerogeles de dióxido de silicio (SiO_2). En una realización, las partículas nanoporosas tienen una superficie que puede experimentar enlaces de hidrógeno con el aglomerante de poliuretano dispersable en agua usado en la presente invención.

Las partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de revestimientos o capas funcionales y pueden estar absolutamente libres de ellos. Los revestimientos funcionales forman una capa coherente sobre la partícula nanoporosa inorgánica o la encapsulan de forma que proporcionan una propiedad o característica física o química a esa superficie que es distinta de las propiedades y características físicas y químicas de la superficie de la partícula antes de ser revestida. Por ejemplo, el documento US2008/0287561 describe espumas poliméricas que contienen partículas de aerogel en una matriz de polímero, pero las partículas de aerogel comprenden un revestimiento funcional que forma una barrera cohesiva sobre la superficie exterior de las partículas, que evita de esta forma que el polímero penetre a través de los poros de las partículas de aerogel. En consecuencia, las partículas de aerogel descritas en el documento US2008/0287561 no están funcionalmente libres de revestimientos funcionales.

De manera conveniente, las paredes porosas de las partículas nanoporosas inorgánicas tienen una superficie suficientemente hidrofóbica como para descartar la absorción de agua a través de la estructura porosa de las partículas. Si las paredes porosas de las partículas son demasiado hidrofílicas, el agua de la composición de aglomerante puede introducirse en la estructura porosa de la partícula haciendo difícil el secado del artículo y puede conducir al colapso de la partícula durante el proceso de secado debido a la fuerza capilar del agua que sale a través de la red de poros. Esto no requiere necesariamente ningún revestimiento sobre o tratamiento de la superficie exterior de la propia partícula, como se necesita en la realización del documento US2008/0287561, sino más bien una característica de la pared porosa dentro de las partículas. Para determinar si una partícula nanoporosa inorgánica tiene tal superficie suficientemente hidrofóbica se somete un grupo de partículas a un baño de agua durante 30 minutos, se secan las partículas en un horno con corriente de aire forzada a 80 °C durante tres horas y se determina la cantidad de agua que permanece en las partículas del proceso anterior. Si menos de 15 % en peso, preferentemente menos de 10 %, más preferentemente menos de 5 %, todavía más preferentemente menos de 2 % del peso de las partículas secas corresponde al agua, entonces las paredes porosas de las partículas tienen una superficie suficientemente hidrofóbica.

Los artículos de la presente invención tienen partículas nanoporosas unidas entre sí usando un aglomerante de poliuretano dispersable en agua. Típicamente, no hay ningún enlace covalente entre el aglomerante de poliuretano y las partículas nanoporosas. El "aglomerante de poliuretano dispersable en agua" no es necesariamente redispersable en agua; más bien la expresión se refiere a la forma del tipo particular de poliuretano antes del secado. Por lo tanto, la referencia al aglomerante de poliuretano dispersable en agua en el contexto del artículo de la presente invención se refiere típicamente a una versión fusionada o unida del aglomerante, en el sentido de opuesta a una dispersión, o incluso a una forma redispersable del aglomerante. La referencia al poliuretano dispersable en agua en el contexto del procedimiento de la presente invención antes del secado puede referirse a una forma de poliuretano que es dispersable o dispersable de manera uniforme en agua (según lo indique el contexto). El aglomerante de poliuretano dispersable en agua no está en forma de espuma en el procedimiento y en el artículo de la presente invención.

Se puede distinguir el poliuretano dispersable en agua de otras formas de poliuretano debido a la presencia de una funcionalidad que permite la dispersión del polímero en el agua. Una forma especialmente conveniente de poliuretano dispersable en agua contiene una forma de ácido dimetilolpropiónico (DMPA, por sus siglas en inglés), que también se conoce como ácido 2,2-bis(hidroximetil)propanoico (bis-MPA). El DMPA puede estar presente en forma ácida o en forma aniónica. La forma aniónica es la más conveniente. El DMPA puede estar presente en el poliuretano en una concentración de 0,2 % en peso o más, preferentemente 0,5 % en peso o más y puede estar presente en una concentración de uno por ciento o más, cuatro por ciento o más o incluso cinco por ciento o más respecto del peso total de los sólidos de poliuretano dispersable en agua. Al mismo tiempo, típicamente el DMPA está presente a concentraciones de 10 % o menos respecto del peso total de los sólidos de poliuretano dispersable en agua.

La presencia de DMPA se determina empleando cromatografía de gases por pirólisis acoplada a espectrometría de masas (GC por pirólisis-MS, por sus siglas en inglés), buscando fragmentos de isobuteno, 2-metil-2-propeno-1-ol y ácido metacrílico en el espectro de masas. Ejemplo de condiciones generales para tal análisis usando un pirolizador Frontier Labs 202iD para pirolizar la muestra secada al aire a 650 °C durante 12 segundos seguido de la separación de los productos volátiles de la pirólisis utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con una columna de separación Supelco (SLB 5 ms, 28746-U), son los parámetros siguientes: establecimiento de temperatura a 40 °C durante un minuto; de 40 °C a 320 °C a una velocidad de aumento de la temperatura de 8 °C por minuto; mantenimiento de la temperatura a 320 °C durante 15 minutos; establecimiento del caudal de la columna a 0,6 ml/min; presión de 19,31 KPa (2,8 libras por pulgada cuadrada). Los componentes separados se identifican

utilizando un espectrómetro de masas cuadrupolar ThermoElectron DSQ por comparación con los espectros de masas de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (National Institute of Standards and Technology). Se emplean los parámetros siguientes: velocidad de barrido de dos barridos por segundo; el modo de barrido es "intervalo de barrido de masas" de 14 a 600; ionización electrónica (volumen EI); 5 amplificación del detector – 2Xe5 ; tiempo de adquisición del espectro de masas = 1 minuto; corriente de emisión = 70 microamperios; y corriente de la fuente igual a 325 microamperios. Un operario experto en la técnica puede optimizar estos parámetros guía según sea necesario para su aparato y condiciones.

Los poliuretanos dispersables en agua están disponibles en forma de dispersiones de poliuretano acuosas, o "PUD" (por sus siglas en inglés). Las PUD comprenden poliuretano dispersable en agua en un vehículo acuoso. Hay 10 muchos tipos de sistemas PUD, incluyendo aquellos con poliuretano termoplástico dispersable en agua así como poliuretano termoestable dispersable en agua con partículas de poliuretano reticulables (bien sistemas de dos componentes o bien sistemas de un componente con grupos funcionales reticulantes latentes en las partículas). En su más amplio alcance, la presente invención no se limita a un tipo particular de poliuretano dispersable en agua. Sin embargo, los poliuretanos termoplásticos dispersables en agua son los más convenientes para preparar los artículos 15 de la presente invención, en particular para preparar los artículos flexibles de la presente invención. Puede ser ventajoso inducir algún nivel de reticulado, en especial cuando se emplea un poliuretano que tiene una temperatura de transición vítrea especialmente baja, con el fin de mejorar la integridad mecánica del artículo final. Sin embargo, un reticulado excesivo del aglomerante disminuirá la flexibilidad del artículo final. Los aglomerantes de polímeros termoestables se reticulan y así tienden a producir artículos menos flexibles que los aglomerantes de polímeros termoplásticos, en especial con altos niveles de reticulado. El reticulado se puede llevar a cabo antes, durante o 20 después del secado del PUD, mediante métodos bien conocidos entre los que se incluyen curado mediante radiación UV y empleo de agentes químicos de reticulado. Son especialmente convenientes los poliuretanos dispersables en agua alifáticos. El poliuretano dispersable en agua puede ser aniónico para facilitar la capacidad de dispersión en agua.

El aglomerante dispersable en agua es un componente menor en volumen del artículo de la presente invención. 25 Típicamente, el aglomerante de poliuretano dispersable en agua está presente en una concentración de 25 % en volumen o menos, preferentemente de 20 % en volumen o menos, más preferentemente de 15 % en volumen o menos, todavía más preferentemente de 10 % en volumen o menos, siendo lo más preferible 5 % en volumen o menos y puede estar presente en una concentración de dos por ciento en volumen o menos respecto del volumen 30 total del artículo secado. De forma conveniente, el aglomerante de poliuretano dispersable en agua está presente en una concentración de al menos uno por ciento en volumen, respecto del volumen total del artículo seco, con el fin de asegurar la integridad mecánica del artículo.

Los artículos de la presente invención pueden contener cualquiera de los siguientes aditivos o cualquier combinación de más de uno de los mismos: fibras; colorantes; retardantes de llama (por ejemplo, compuestos orgánicos 35 halogenados, compuestos de fósforo y/o compuestos inorgánicos); agentes atenuadores de la radiación infrarroja (por ejemplo, negro de carbono y grafito, dióxido de titanio); carburo de boro, diatomita; ferrita de manganeso; óxido de manganeso; óxido de níquel; óxido de estaño; óxido de plata; óxido de bismuto; carburo de titanio; carburo de wolframio; óxido de titanio y hierro; silicato de zirconio; óxido de zirconio; óxido de hierro (I); óxido de hierro (III); dióxido de manganeso; óxido de hierro y titanio (ilmenita); óxido de cromo; carburo de silicio; insecticidas; fungicidas; 40 biocidas; productos para eliminación de mohos y algicidas. Los artículos de la presente invención pueden estar también libres de cualquiera de los aditivos indicados o de sus combinaciones de más de uno de los mismos. Por ejemplo, los artículos de la presente invención pueden estar libres de fibras o, en particular, de fibras de poli(tereftalato de etileno). En general, los aditivos están presentes en una concentración de cinco por ciento en volumen o menos, dos por ciento en volumen o menos, uno por ciento en volumen o menos o cero por ciento en 45 volumen (ausentes) respecto del volumen total del artículo.

Los artículos están preferentemente funcionalmente libres de cargas o rellenos no porosos huecos, de silicatos laminares y de minerales arcillosos, o completamente libres de ellos. Estando "funcionalmente libres" de rellenos no porosos huecos la densidad de los artículos de la presente invención está afectada por menos de 0,01 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), preferentemente menos de 0,005 g/cm^3 , más preferentemente menos de 0,001 g/cm^3 50 debido a la presencia de rellenos no porosos huecos, respecto de la densidad del artículo en ausencia de los rellenos o cargas no porosos huecos. Estar funcionalmente libres de silicatos laminares y minerales arcillosos quiere decir que los artículos comprenden menos de 0,5 por ciento en peso, preferentemente menos de 0,1 % en peso y pueden estar completamente libres de silicatos laminares y minerales arcillosos, respecto del peso de las partículas nanoporosas inorgánicas. El significado de silicatos laminares y materiales arcillosos es el del documento de la 55 patente de Estados Unidos 5.656.195 (que se incorpora aquí como referencia) e incluye montmorillonita, caolinitas y/o atapulgitas.

Los artículos de la presente invención tienen una densidad de 0,14 g/cm^3 o menos, preferentemente 0,12 g/cm^3 o 60 menos y, todavía más preferentemente, de 0,10 g/cm^3 o menos. Generalmente, el artículo tendrá una densidad de 0,01 g/cm^3 o más alta, para asegurar una durabilidad mecánica conveniente. La densidad del artículo se determina según el ensayo ASTM D1622.

La conductividad térmica es una característica importante de los artículos de la presente invención. Beneficiosamente, los artículos tienen propiedades de baja conductividad debido al gran volumen de partículas nanoporosas inorgánicas. Los artículos de la presente invención tienen una conductividad térmica de 25 miliwatt por metro*Kelvin (mW/m*K) o menos, preferentemente 24 mW/m*K o menos, todavía más preferentemente 23 mW/m*K o menos y puede ser de 22 mW/m*K o menos o incluso de 21 mW/m*K o menos. La conductividad térmica del artículo se determina según el ensayo ASTM C518.

Las realizaciones especialmente convenientes de la presente invención son flexibles. Los artículos "flexibles" de la presente invención pueden ser doblados, comprimidos o marcados de forma reversible sin que se fracturen. La flexibilidad no es algo usual en los artículos de materiales nanoporosos inorgánicos. Uno de los inconvenientes de los materiales nanoporosos inorgánicos tales como los aerogeles es que tienden a ser rígidos y desmenuzables. Esas características los hacen indeseables para ser usados en aplicaciones de construcción en las cuales han sido históricamente convenientes aislamientos flexibles como la guata de fibra. Sin embargo, el uso de un aglomerante de poliuretano dispersable en agua permite que las realizaciones de la presente invención se puedan doblar, comprimir y marcar sin daños macroscópicos. De hecho, las realizaciones convenientes de artículos de la presente invención se pueden doblar de tal forma que un plano del artículo perpendicular a la dimensión de espesor del artículo se dobla al menos 90 grados alrededor de un mandril que tiene un diámetro igual al espesor del artículo sin que se produzca ninguna fractura o ningún desmoronamiento macroscópico del artículo. Este grado de flexibilidad supera de largo el ángulo de 130 grados (que corresponde a un doblez de 50 grados) de Capadona et al. (Polymer 47 (2006) 5754-5761), el artículo que describe monolitos de aerogel de sílice reticulado flexible que utilizan aerogel funcionalizado con aminas reticulado con moléculas de di-isocianato. La flexibilidad hace que los artículos de la presente invención sean especialmente convenientes para conformar tuberías y depósitos en aplicaciones de aislamiento de tuberías y depósitos y para conformar cavidades en aplicaciones de aislamiento de cavidades.

Se pueden producir los artículos de la presente invención de manera eficiente en tamaños adecuados para su uso en edificación y construcción sin las desventajas asociadas con el intento de preparar un artículo de aerogel de esas mismas dimensiones. A diferencia de la fabricación de artículos de aerogel, la fabricación de los artículos de la presente invención no incluye la eliminación de grandes volúmenes de disolvente de estructuras nanoporosas inorgánicas. Los artículos de la presente invención pueden tener espesores de 0,5 centímetros (cm) o más, preferentemente 0,75 cm o más, todavía más preferentemente un cm o más, todavía más preferentemente 1,25 cm o más e incluso pueden tener espesores de 2,5 cm o más. Al mismo tiempo, los artículos que tienen estos espesores pueden tener dimensiones de anchura y longitud de 15 cm o más.

Está dentro del alcance de la presente invención combinar una placa de revestimiento, tal como una lámina, película u hoja metálica, un revestimiento de papel, un revestimiento en forma de lámina de tejido no tejido, una lámina de revestimiento fibrosa o cualquier otro tipo de placa de revestimiento sobre al menos una superficie de un artículo de la presente invención. Por consiguiente, el artículo de la presente invención puede incluir una o más placas de revestimiento sobre una o más superficies. En una realización particular, el artículo de la presente invención incluye una placa de revestimiento sobre cada una de sus superficies opuestas, formando una estructura en sándwich. El artículo de la presente invención puede incluir también, o de forma alternativa, uno o más paneles o planchas como cubierta sobre una o más superficies. Entre los ejemplos de revestimientos de cubierta adecuados se incluyen tableros de espuma polimérica, tableros de fibra orientada, tableros de escayola y tableros de yeso.

Los artículos de la presente invención se preparan dispersando partículas nanoporosas inorgánicas en una dispersión acuosa de poliuretano dispersable en agua, para formar una dispersión empastada; moldeando la dispersión empastada en un molde; y secando la pieza moldeada para formar un artículo de la presente invención. Las partículas nanoporosas inorgánicas y el poliuretano dispersable en agua son según se describen para el artículo de la presente invención. La dispersión empastada puede ser espumada o no cuando se moldea en un molde y puede estar libre de fibras de poli(tereftalato de etileno).

Un método conveniente de usar los artículos de la presente invención es como materiales de aislamiento térmico. En una realización de este método, se coloca el artículo en una estructura entre dos áreas que pueden tener diferentes temperaturas. El artículo sirve para limitar el flujo de calor de una de las áreas a la otra y, por tanto, proporciona aislamiento térmico. Ejemplos de áreas que pueden diferir en temperatura son la parte interior y la parte exterior de un refrigerador, la parte interior y la parte exterior de una estructura constructiva (hogares, edificios de oficinas, tiendas y similares), la parte interior y la parte exterior de tuberías, así como la parte exterior y la parte interior de una nave espacial o de otros vehículos de transporte.

Los artículos de la presente invención son útiles por ejemplo como paneles aislantes de refrigeradores, material flexible de aislamiento de tuberías, materiales para cubiertas aislantes en aplicaciones de edificación y construcción y aislamiento estructural de paneles. Los artículos de la presente invención ofrecen capacidades de aislamiento como aislamiento térmico, aislamiento acústico y ambos, aislamientos térmico y acústico.

Ejemplo

Se combinan en un matraz 60 mililitros de una dispersión de poliuretano alifático PRIMAL™ BINDER U91 que tiene 38,0-42,0 por ciento de sólidos (PRIMAL es una marca registrada de la compañía Rohm and Haas) y que contiene

- aproximadamente 4 % en peso de DMPA, tomando como base el peso de sólidos, y 39,6 gramos de partículas de aerogel NanogelTM SiO₂ (Nanogel es una marca registrada de la empresa Cabot Corporation) añadiendo lentamente las partículas de aerogel a la dispersión de poliuretano. Las partículas de aerogel tienen un tamaño promedio de 0,7 a 1,2 milímetros y tamaños de poro promedios de 20 a 40 nanómetros y están funcionalmente libres de componentes orgánicos que tengan reactividad latente para enlaces covalentes y de revestimientos funcionales. Se remueve la mezcla durante aproximadamente 20 minutos y luego se vierte la mezcla dentro de un marco cubierto de politetrafluoroetileno de 15 cm de ancho, 15 cm de largo y 2,5 cm de profundidad. Se coloca el marco con la mezcla en un horno a 80 ° C durante aproximadamente tres horas hasta que se sequen.
- 5
- El artículo resultante es un ejemplo de la presente invención que tiene dimensiones de 15 cm por 15 cm por 2,5 cm.
- 10 El artículo es capaz de doblar su plano de 15 cm por 15 cm 90 grados alrededor de un mandril de 2,5 cm de diámetro sin fractura o desmenuzamiento macroscópico. El artículo tiene una densidad de 0,087 g/cm³ y una conductividad térmica de 20,8 mW/m*K. Las partículas de aerogel dan cuenta de aproximadamente el 95,8 % en volumen del artículo final seco mientras que el aglomerante representa el 4,2 % del artículo final seco. El artículo está libre de partículas no porosas huecas y de silicatos laminares. El aglomerante no está en forma de espuma.
- 15 Las partículas de aerogel NanogelTM SiO₂ tienen un máximo de 1,4 % de agua en peso respecto del peso de las partículas secas, tras someter un grupo de partículas a un baño de agua durante 30 minutos, secar las partículas en un horno de aire forzado a 80 °C durante tres horas y determinar la cantidad de agua que queda en las partículas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende partículas nanoporosas inorgánicas enlazadas entre sí mediante un poliuretano dispersable en agua, sin ser en forma de espuma, que comprende 75 por ciento en volumen o más de partículas nanoporosas inorgánicas, respecto del volumen total del artículo y que tiene una densidad, determinada según el método ASTM D1622, de 0,14 gramos por centímetro cúbico o menos y una conductividad térmica, determinada según el ensayo ASTM C518, de 25 miliwatt por metro*Kelvin o menos, y que tiene un espesor de al menos 0,5 centímetros; en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas son partículas que definen poros dentro de las partículas que tienen un diámetro de sección transversal promedio, calculado según la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) con datos de la curva de desorción recogidos usando el método Barrett-Joyner-Henda, de menos de un micrómetro y en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de componentes orgánicos que tienen reactividad latente frente al enlace covalente y de revestimientos funcionales sobre el exterior de las partículas y el artículo está funcionalmente libre de partículas no porosas huecas, de silicatos laminares y de minerales arcillosos.
2. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado además por tener un espesor y una flexibilidad suficientes para poder doblar un plano perpendicular a la dimensión de espesor al menos 90 grados alrededor de un mandril que tiene un diámetro igual al espesor del artículo, sin que se produzcan fractura o desmoronamiento macroscópicos.
3. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado además porque el poliuretano dispersable en agua es un poliuretano alifático termoplástico.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el poliuretano dispersable en agua está reticulado.
5. El artículo de la reivindicación 1, en el que las partículas nanoporosas inorgánicas incluyen partículas de aerogel que contienen dióxido de silicio.
6. El artículo de la reivindicación 1, en el que las partículas nanoporosas inorgánicas tienen paredes de poro que son suficientemente hidrofóbicas como para impedir la absorción de agua a través de la estructura porosa de las partículas.
7. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado además por estar en forma de una plancha o tabla que tiene al menos dos centímetros de espesor, quince centímetros de anchura y quince centímetros de longitud.
8. El artículo de la reivindicación 1, que comprende además una placa de revestimiento sobre al menos una superficie del artículo.
9. Un procedimiento para preparar el artículo de la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas: (a) dispersar partículas nanoporosas inorgánicas en una dispersión acuosa de un poliuretano dispersable en agua no espumado para formar una dispersión empastada; (b) moldear la dispersión empastada en un molde; y (c) secarla para formar un artículo según la reivindicación 1 en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas son partículas que definen poros dentro de la partícula que tienen un diámetro de sección transversal promedio, calculado según la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) con datos de la curva de desorción recogidos usando el método Barrett-Joyner-Henda, de menos de un micrómetro y en el que dichas partículas nanoporosas inorgánicas están funcionalmente libres de componentes orgánicos que tienen reactividad latente frente al enlace covalente y de revestimientos funcionales sobre el exterior de las partículas
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que las partículas nanoporosas inorgánicas están presentes en la dispersión empastada en una concentración suficiente como para representar 90 por ciento en volumen o más del volumen del volumen final del artículo.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la dispersión empastada de la etapa (b) no está en forma de espuma.
12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el poliuretano dispersable en agua está reticulado después de la etapa (c) y el reticulado se induce en cualquier punto o puntos antes de, durante o después de la etapa (c).
13. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que las partículas nanoporosas inorgánicas tienen paredes de poros que son suficientemente hidrofóbicas como para impedir la absorción de agua a través de la estructura porosa de las partículas.
14. Un método para usar el artículo de la reivindicación 1, que comprende colocar el artículo en una estructura entre dos áreas que pueden tener temperaturas diferentes.