

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 254**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2011 E 11720525 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2571929**

54 Título: **Espumas poliméricas nanoporosas**

30 Prioridad:

**21.05.2010 EP 10163530**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.02.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANDLER, JAN KURT WALTER;  
FRANCIS, TIMOTHY y  
SAMPAIO LOPES, PEDRO MANUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 561 254 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**

Espumas poliméricas nanoporosas

La presente invención se refiere a métodos para la producción de espumas de poliuretano nanoporosas, mediante reducción de la presión y espumas poliméricas nanoporosas obtenibles después.

- 5 Se sabe en general que los plásticos en forma de espuma pueden ser obtenidos mediante extrusión de fundidos que contienen agentes propelentes volátiles.

Así M. Lee et al. en "Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 7, 1998", describen la extrusión de mezclas de polietileno/poliestireno, transformadas en espuma con dióxido de carbono supercrítico.

- 10 En particular en el ámbito del aislamiento térmico, se emplean espumas como material de aislamiento. Puesto que la ruta libre promedio del aire es de aproximadamente 60 a 100 nanómetros (dependiendo de la presión y temperatura), puede deducirse de ello que en una espuma polimérica con aire como gas de las celdas, para un tamaño promedio de celda inferior o igual a 60 a 100 nanómetros, la contribución del gas de las celdas a la conducción total de calor de la espuma se reduce de manera significativa o incluso se elimina completamente. Por ello son particularmente deseables las espumas con una estructura celular tan pequeña como sea posible.

- 15 Sin embargo, es válido considerar que no sólo es importante alcanzar una dimensión celular así de pequeña, sino que también tiene que reducirse tan ampliamente como sea posible la densidad de la espuma, para no perder la ventaja ganada con el gas de las celdas por una alta contribución de la matriz de polímero a la conducción total del calor. Esto significa que una espuma nanoporosa tiene que exhibir también una densidad tan baja como sea posible, para exhibir un efecto de aislamiento térmico frente a las espumas poliméricas estándar.

- 20 Debe añadirse el problema de que incluso inmediatamente después de la formación de la espuma, frecuentemente pueden estar presentes tamaños de celda muy pequeños, entonces también surge una maduración con formación de celdas más grandes.

- 25 En US 5,955,511 y en EP-A 1 424 124 se describen ejemplos de métodos para la producción de micro- y espumas poliméricas nanoporosas, en las cuales en una primera etapa se carga un polímero a bajas temperaturas, inferiores a la temperatura de transición al vidrio del polímero, con un agente propelente bajo presión. A continuación, en un paso separado, se forma la espuma de este polímero cargado después de la reducción de la presión, sin formación de espuma por aumento de la temperatura.

- 30 En la WO2008/087559 se describen métodos continuos de extrusión para la producción de espumas poliméricas nanoporosas, en el cual en un polímero concretamente a diferentes temperaturas bajo presión se admite el agente propelente, se ejecuta el subsiguiente proceso de formación de espuma mediante reducción de la presión, a temperaturas muy bajas por debajo de la temperatura de transición al vidrio del polímero puro, pero por encima de la temperatura de transición al vidrio del sistema cargado con gas.

- 35 En la US2009/0130420 se describe un método continuo de extrusión para la producción de espumas poliméricas nanoporosas, en el cual se carga un fundido de polímero bajo presión con gas propelente y mediante subsiguiente reducción de la presión asimismo en el rango de la temperatura de transición al vidrio del fundido cargado con gas, se forma la espuma. Concretamente, para la carga se indican aquí elevadas presiones de proceso de hasta 1000 MPa, sin embargo la tasa de reducción de presión indicada de 10 a 1000 MPa/s en unión con las bajas temperaturas nuevamente conduce a una comparativamente alta densidad de la espuma.

- 40 Sin embargo, el proceso expuesto exhibe no sólo desventajas técnicas de método, también las propiedades del producto muestra necesidad adicional de optimización.

Frecuentemente los sistemas que surgen son microporosos o macroporosos. Al respecto, "microporoso" significa que los tamaños de poro están en el rango de 1 a 1000 micrómetros. El concepto "macroporoso" define dimensiones mayores a 1000 micrómetros.

- 45 De allí que el objetivo de la presente invención es encontrar un método para la producción de espumas de poliuretano nanoporosas con mejoradas propiedades técnicas de aplicación, que haga posible un ajuste focalizado del tamaño de celda y de la densidad de la espuma, con mayor y deseada exactitud. Además, debería poderse ejecutar más fácilmente el método, frente a los métodos conocidos.

De acuerdo con ello, se encontró un método para la producción de espumas de poliuretano nanoporosas, que incluye las etapas

- 50 a) una carga de un fundido de polímero formado de polímeros termoplásticos, con un agente propelente bajo una presión y a una temperatura en las cuales el agente propelente se encuentra en estado supercrítico,

b) un acondicionamiento de la temperatura del fundido de polímero cargado, a una temperatura que está en el rango de - 40 a + 40 °C de la temperatura de transición al vidrio del polímero puro,

c) ocurre una reducción de la presión del fundido de polímero cargado en la etapa a) con una tasa de reducción de presión en el rango de 15.000 a 2000.000 MPa/seg, y dado el caso

5 d) desintegración de la espuma polimérica nanoporosa obtenida en la etapa c) hasta partículas de espuma con un diámetro promedio de partícula en el rango de 10 µm a 10 mm.

10 En las reivindicaciones 2 a 7 de abajo se encuentran formas preferidas de operación del método de acuerdo con la invención. Preferiblemente se acondiciona la temperatura del fundido cargado en la etapa a) de modo que la temperatura en el momento de la formación de la espuma está en el rango de - 20 a + 35 °C de la temperatura de transición al vidrio del fundido de polímero no cargado. De modo particular se prefiere un rango de temperatura que se desvía en 0 a + 30 °C de la temperatura de transición al vidrio del polímero puro.

Se define como temperatura de transición al vidrio la temperatura de transición al vidrio que se puede determinar. La temperatura de transición al vidrio puede ser determinada por medio de DSC según DIN-ISO 11357-2 a una tasa de calentamiento de 20 K/min.

15 Con ayuda del método de acuerdo con la invención se producen espumas poliméricas nanoporosas con un número promedio de celdas en el rango de 1.000 a 100.000 celdas/mm, preferiblemente de 2.000 a 50.000 y particularmente preferido de 5.000 a 50.000 celdas /mm, y una densidad de espuma en el rango de 10 a 500 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente en el rango de 10 a 300 kg/m<sup>3</sup>, particularmente preferido en el rango de 10 a 250 kg/m<sup>3</sup>.

20 De acuerdo con la invención, el concepto "nanoporoso" incluye tamaños de poro en el rango de 5 a 1000 nanómetros.

De acuerdo con la invención, el concepto "tamaño promedio de celda" describe el diámetro promedio de celdas de espuma redondas con áreas seccionales transversales equivalentes en frecuencias/curvas de tamaño típicas a las celdas reales, como pueden determinarse a partir de la valoración de por lo menos 10 superficies reales de celda, de tomas de microscopía electrónica representativa.

25 De acuerdo con la invención, el concepto "densidad de la espuma" o también "densidad" describe la relación de masa a volumen de las masas conformadas en forma de espuma nanoporosas, que puede ser determinada según el método de flotación o que surge por cálculo del cociente masa a volumen de una parte conformada.

30 De acuerdo con la invención, el concepto "masa moldeada" o también "fundido de polímero" abarca tanto homopolímeros como también copolímeros puros así como mezclas de polímeros. Además, el concepto comprende también formulaciones basadas en polímeros y los diferentes aditivos. Por ejemplo se hace referencia aquí solo a aditivo de proceso como por ejemplo estabilizantes, agentes de fluidez, aditivos de color, antioxidantes y similares, aditivos conocidos por los expertos.

Las espumas pueden ser de celda cerrada, pero preferiblemente son de celda abierta. "Celda cerrada" significa que está presente una fase gaseosa discontinua y una fase de polímero continua.

35 "Celda abierta" significa que es un sistema bi-continuo, en el cual la fase gaseosa y la fase de polímero representan en cada caso fases continuas, en donde las dos fases representan fases que se penetran mutuamente.

Los sistemas nanoporosos exhiben una apertura de celda (según DIN-ISO 4590) superior a 40 %, preferiblemente superior a 50 %, particularmente preferido superior a 75 %. En el caso ideal, por lo menos 90 % cuando no prácticamente todas las celdas son abiertas, es decir la estructura de la espuma consiste sólo en travesaños.

40 En la primera etapa (etapa a) se carga una masa moldeada polimérica (fundido de polímero) con un gas o un fluido como agente propelente, bajo una presión y una temperatura a las cuales el agente propelente se encuentra en estado supercrítico.

45 Como polímeros termoplásticos para el fundido de polímero pueden emplearse por ejemplo polímeros de estireno, poliamidas (PA), poliolefinas, como polipropileno (PP), polietileno (PE) o copolímeros de polietileno-propileno, poliácridatos, como polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliéster, como polietilentereftalato (PET) o polibutilentereftalato (PBT), polisulfona, polietersulfona (PES), polietercetonas, polieterimidadas o polietersulfuros (PES), polifeniléneter (PPE) o mezclas de ellos. Se emplean de modo particularmente preferido polímeros de estireno, como poliestireno o copolímeros de estireno-acrilonitrilo o poliácridatos como polimetilmetacrilato.

50 Como polímeros son adecuados en particular polímeros amorfos termoplásticos que pueden ser procesados, en los cuales está presente no más de 3 % de parte cristalina (determinada mediante DSC).

5 Como agente propelente son adecuados agentes propelentes 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 parcial o totalmente halogenados, como hidrocarburos fluorados, clorofluorocarbonos, difluoretano, alcoholes alifáticos o óxido de dinitrógeno (gas hilarante), donde se prefieren dióxido de carbono, gas hilarante y/o nitrógeno. Se prefiere muy particularmente dióxido de carbono.

10 De acuerdo con la invención, eso significa que el agente propelente puede ser inyectado y/o dosificado directamente de modo supercrítico, o que los parámetros de proceso del polímero que va a ser inyectado, en el punto de inyección están en un rango tal que el agente propelente bajo estas condiciones es supercrítico. Para CO<sub>2</sub> por ejemplo el punto crítico está en aproximadamente 31°C y 7,375 MPa, para N<sub>2</sub>O por ejemplo el punto crítico está en aproximadamente 36,4°C y 7,245 MPa.

15 La carga de la masa moldeada o fundido polimérico con el agente propelente puede ocurrir de acuerdo con la invención en una cámara de presión, por ejemplo un autoclave, o en una cavidad de herramienta o en un extrusor. De acuerdo con la invención, no es importante la temperatura exacta de la masa moldeada polimérica en esta etapa, en donde para esta primera etapa de carga es ventajosa una temperatura sobre la temperatura crítica del agente propelente y por encima de la temperatura de transición al vidrio de la masa moldeada polimérica, puesto que se acelera la admisión del agente propelente por proceso de difusión, a temperaturas por encima de la temperatura de transición al vidrio de la masa moldeada polimérica y con ello son posibles tiempos más cortos de carga.

20 De acuerdo con la invención, para la carga se ajusta una presión por encima de la presión crítica del agente propelente, preferiblemente mayor a 10 MPa, particularmente preferido mayor a 20 MPa. Esta presión de carga es importante para la generación de una concentración de gas tan alta como sea posible en la masa moldeada polimérica, y en el marco de las posibilidades técnicas de los actuales recipientes a presión, puede ser ajustada sobre 200 MPa.

25 En una variante de acuerdo con la invención, la carga ocurre en un extrusor. Para una variante modificada de modo ventajoso, la temperatura de la masa moldeada polimérica está en el rango de la inyección del agente propelente, por encima de la temperatura de transición al vidrio de la masa moldeada, de modo que el agente propelente puede distribuirse y disolverse muy bien y rápidamente en el fundido. Para esto la presión de inyección se ajusta en este rango generalmente más alta que la presión de fundido. En una forma de operar particularmente ventajosa se ajusta la presión de inyección mediante una válvula de presurización a un valor elevado constante. Para esto de acuerdo con la invención, se ajusta una corriente másica de agente propelente que, referida a la corriente másica de masa moldeada polimérica, puede ser de 1 a 60 % en peso, en particular 5 a 50 % en peso. El límite superior para la carga del agente propelente representa aquí la concentración de saturación que puede alcanzarse con los parámetros presión y temperatura del fundido cargado antes de la tobera, el cual puede ser determinado bien sea de modo empírico en el proceso o por medio de métodos gravimétricos.

35 En una segunda etapa (etapa b) del método de acuerdo con la invención, se enfría ahora la masa moldeada polimérica cargada manteniendo la presión de carga por encima de 10 MPa, preferiblemente por encima de 20 MPa, a una temperatura que está entre -40 y +40°C, preferiblemente entre -20 y +35°C, particularmente preferido entre 0 y 30°C de la temperatura de transición al vidrio que se puede determinar por medio de DSC según DIN-ISO 11357-2, a una rata de calentamiento de 20 K/min de la masa moldeada polimérica no cargada.

40 En una forma de ejecutar el método de acuerdo con la invención, en el autoclave puede ocurrir este ajuste de la temperatura de la masa moldeada polimérica, después de aplicar la presión de carga. De modo alternativo, puede ajustarse esta temperatura también ya antes de la aplicación de la presión de carga. En ambas variantes del método debe respetarse un suficiente tiempo para la homogenización de la temperatura, en particular después de la inyección del agente propelente frío en la cavidad. Además, en estas variantes del método debe respetarse un tiempo suficiente para alcanzar la concentración de saturación por difusión, en particular con grandes volúmenes de masa moldeada polimérica.

45 En otra variante de acuerdo con la invención, en el extrusor se enfría continuamente la masa moldeada cargada. Para esto pueden emplearse todos los aparatos conocidos por los expertos, desde un extrusor de enfriamiento hasta mezcla y enfriamiento en cualquier número y combinación. Para mantener la presión de la masa moldeada cargada, puede aplicarse el uso de bombas de fundido para el aumento de la presión, las cuales pueden ser usadas así mismo en cualquier número y posición del proceso. Al respecto, también una ventaja de la forma de operar de acuerdo con la invención se basa en que una construcción en forma de segmento del curso del método sirve para un mayor control de los parámetros locales de presión y temperatura y puede ocurrir un enfriamiento rápido y homogéneo de la masa moldeada bajo presión cargada. Sin embargo, es condición que mediante suficientes tiempos de residencia y mezcla ocurra una distribución homogénea de las moléculas de agente propelente y que el agente propelente pueda ser disuelto completamente en la masa moldeada polimérica.

55 De modo sorprendente, los trabajos experimentales han mostrado que contra la opinión general de los expertos, una rápida disminución de la presión de una masa moldeada polimérica cargada y con estabilización de temperatura de

acuerdo con la invención en la tercera etapa (etapa c), conduce a espumas de poliuretano nanoporosas estables con menor densidad.

5 En una tercera etapa (etapa c) ocurre una reducción de la presión del fundido de polímero cargado con agente propelente en la etapa a) y al que se estabilizó la temperatura en la etapa b), con una rata de reducción de presión en el rango de 15.000 a 2.000.000 MPa/sec. La rata de reducción de presión se refiere al salto de presión, que tiene lugar dentro de un periodo de tiempo de un segundo antes de la formación de la espuma. Al respecto, la reducción de presión es de 10 MPa.

10 La presión antes de la reducción de la misma puede ser determinada mediante un sensor de presión. Comúnmente, la reducción de presión se hace hasta la presión atmosférica. Puede aplicarse también una presión ligeramente superior o inferior. Por regla general, la reducción de presión ocurre por saltos dentro de un periodo de 0,1 a 10 ms. La rata de reducción de presión puede ser determinada por ejemplo mediante trazo de una tangente en la zona del descenso más fuerte de presión en el diagrama presión-temperatura.

15 En la forma de operación continua, por medio de un extrusor se ajusta la rata de reducción de presión comúnmente mediante la forma de la tobera. Por regla general se emplea una tobera con por lo menos un segmento de tobera que exhibe preferiblemente una longitud de 1 a 5 mm y una sección transversal de 0,1 - 25 mm<sup>2</sup>.

20 Mediante el ajuste de una rata de reducción de presión en el rango de 15.000 a 2.000.000 MPa/s, preferiblemente en el rango de 30.000 a 1.000.000 MPa/s, particularmente preferido en el rango de 40.000 a 500.000 MPa/s puede producirse una masa moldeada polimérica con muy alta concentración de agente propelente y, de acuerdo con ello, baja viscosidad también a temperaturas homogéneas de formación de espuma, por encima de la temperatura de transición al vidrio de la masa moldeada no cargada, hasta dar una morfología de espuma nanoporosa con densidad de espuma simultáneamente claramente inferior. Se ha mostrado que en algunos casos pueden ser suficientes ratas de reducción de presión de hasta 200.000 MPa/s. En estos casos el método puede ser ejecutado de modo simplificado.

25 De acuerdo con la invención, esta tercera etapa (etapa c) puede ser realizada en diversas variantes del método, de diferentes modos y formas. En una variante, en el autoclave puede garantizarse la rata de reducción de presión de acuerdo con la invención, opcionalmente mediante válvulas que se conectan rápidamente o mediante la operación controlada de dispositivos reducción de la presión, como por ejemplo un diafragma de explosión. En una variante del método de acuerdo con la invención, en una cavidad de pieza de trabajo puede ocurrir la rata de reducción de presión por rápido aumento de la cavidad.

30 En la forma preferida de ejecución de acuerdo con la invención, en un extrusor se garantiza la rata de reducción de presión mediante la capacidad de transporte del extrusor así como la geometría de la tobera.

35 Además la presente invención se refiere a otros aparatos y métodos técnicamente viables, comunes para los expertos entrenados, para la producción de tales espumas poliméricas nanoporosas mediante la rápida reducción de presión de acuerdo con la invención mencionada arriba de una masa moldeada polimérica con acondicionamiento de la temperatura de acuerdo con la invención.

Dependiendo de la geometría de la tobera empleada, pueden producirse particularmente en el proceso de extrusión estructuras de espuma y finalmente espumas poliméricas en diferente forma. En formas preferidas de operación del método de acuerdo con la invención se producen perfiles macizos, por ejemplo placas o también perfiles huecos.

40 En una modalidad así mismo preferida del método de acuerdo con la invención, se desmenuza la espuma de polímero en otra etapa del método (etapa opcional d) hasta cuerpos moldeados en forma de partículas, granulados o polvo de polímero en espuma, por ejemplo por medio de un disco de separación, un granulador, una cuchilla, una hacha de cocina o un molino. Al respecto, la etapa de desmenuzamiento puede estar asociada preferiblemente a continuación directa de la reducción de presión, pero también puede ser ejecutada separadamente en un momento posterior. Aquí puede ser ventajoso enfriar la espuma de polímero, por ejemplo por medio de hielo, hielo seco o nitrógeno líquido.

45 El desmenuzamiento en la etapa d) puede ocurrir en una o varias etapas, en el último caso mencionado en uno o varios diferentes dispositivos. Por ejemplo, la espuma nanoporosa de polímero puede ser sometida primero a un desmenuzamiento previo y a continuación a un desmenuzamiento posterior. Un desmenuzamiento posterior puede ocurrir de modo ventajoso en un molino de corte o un molino de chorro contrario de lecho fluido. Después del desmenuzamiento, las partículas de espuma exhiben preferiblemente un diámetro promedio de partícula en el rango de 10 µm a 10 mm, de modo particularmente preferido en el rango de 0,1 a 1 mm.

50 Como dispositivo para el desmenuzamiento entran en particular en consideración desmenuzadores de tornillo sin fin, tijeras rotativas, desmenuzadores de uno o varios ejes, molinos de rodillos, pulverizadores, instalaciones de pulverización, molinos de disco de impacto, molinos de martillo y molinos de chorro contrario de lecho fluido.

Los métodos y dispositivos para el desmenuzamiento de materiales orgánicos son ampliamente conocidos por los expertos. El experto elige un dispositivo adecuado dependiendo de la cantidad que va a ser desmenuzada, el rendimiento deseado, el tamaño de partícula que va a ser alcanzado y la fragilidad del material empleado.

5 También pueden emplearse preferiblemente como materiales para el aislamiento del calor, las espumas poliméricas nanoporosas en polvo o granuladas o materiales que contienen las espumas poliméricas nanoporosas en polvo o granulados, así producidas.

10 Los rellenos en polvo para aislamientos de calor, como por ejemplo aislamiento por insuflación son ya conocidos por los expertos. Sin embargo los materiales orgánicos en forma de espuma no han podido hasta ahora ser procesados hasta polvo y/o rellenos, sin influir negativamente las propiedades de aislamiento de calor convenientes del material poroso base. En los materiales porosos orgánicos conocidos ocurre después del desmenuzamiento una total destrucción de la estructura de poros.

También para materiales porosos inorgánicos conocidos no se elige en medida suficientemente libre el tamaño del núcleo, lo cual limita la aplicabilidad. Por ejemplo surgen ácidos silícicos pirógenos como materiales porosos por regla general como polvo fino, de modo que para muchas aplicaciones se requiere una compresión y/o adherencia.

15 Para la aplicación posterior son también una gran ventaja la susceptibilidad de corrimiento y la baja densidad de la espuma nanoporosa de polímero, tanto en el relleno como también en estado compacto. Otra ventaja de los rellenos son el diámetro de partícula que puede ser ajustado de manera controlada así como su distribución de tamaño, mediante la elección del método de desmenuzamiento.

20 Las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulado pueden ser empleadas como aislantes térmicos, como tales o en mezcla con otros componentes funcionales. En consecuencia, un aislante térmico es una mezcla que contiene las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulado. La elección de componentes funcionales adecuados como aditivos, depende del campo de aplicación.

25 La invención se refiere además a materiales de construcción y paneles de aislamiento al vacío que contienen las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulado, así como el uso de las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulado para el aislamiento del calor. Preferiblemente se usan los materiales obtenibles para el aislamiento térmico en particular en edificios, o para el aislamiento de frío en particular en el campo móvil, logístico o estacionario, por ejemplo en aparatos de refrigeración o para aplicaciones móviles.

30 Son por ejemplo otros componentes posibles de estos aislantes térmicos los compuestos que pueden absorber, dispersar y/o reflejar la radiación térmica en el rango infrarrojo, en particular en el rango de longitudes de onda entre 3 y 10  $\mu\text{m}$ . Ellos son denominados en general como agentes que dan opacidad al infrarrojo. El tamaño de partícula de estas partículas es preferiblemente de 0,5 a 15 micrómetros. Son ejemplos de tales sustancias en particular óxido de titanio, óxido de circonio, ilmenita, titanato de hierro, óxido de hierro, silicato de circonio, carburo de silicio, óxido de manganeso, grafito y hollín.

35 Para el refuerzo mecánico, como aditivos pueden emplearse fibras. Estas fibras pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Preferiblemente son ejemplos de fibras inorgánicas lana de vidrio, lana mineral, fibras de basalto, lana de escoria, fibras cerámicas que consisten en fundidos de aluminio y/u óxido de silicio así como otros óxidos metálicos inorgánicos, y fibras de dióxido de silicio puro como por ejemplo fibras de sílica. Las fibras orgánicas son preferiblemente por ejemplo fibras de celulosa, fibras textiles o fibras plásticas. Están para el uso las siguientes dimensiones: diámetro preferiblemente 1-12 micrómetros, en particular 6-9 micrómetros; longitud preferiblemente 1-40 25 mm, en particular 3-10 mm.

45 Por razones técnicas y económicas pueden añadirse a la mezcla materiales inorgánicos de relleno. Están para el uso preferiblemente diferentes modificaciones producidas por vía sintética de dióxido de silicio como por ejemplo ácidos silícicos precipitados, ácidos silícicos de arco eléctrico, polvo volátil que tiene  $\text{SiO}_2$ , que surgen por oxidaciones de monóxido de silicio volátil, en la producción electroquímica de silicio o ferrosilicio. Así mismo ácidos silícicos, que pueden ser producidos mediante agotamiento de silicatos como silicato de calcio, silicato de magnesio y silicatos mixtos como por ejemplo olivina (silicato de magnesio-hierro) con ácidos. Además están para el uso compuestos de origen natural que tienen  $\text{SiO}_2$  como tierras diatomáceas y diatomita. Asimismo están para aplicación: minerales hinchados térmicamente como preferiblemente perlita y vermiculita. Dependiendo de la necesidad, pueden añadirse preferiblemente óxidos metálicos finamente divididos como preferiblemente óxido de 50 aluminio, dióxido de titanio, óxido de hierro.

55 La mezcla de dos aislantes térmicos puede tener lugar generalmente en diversos agregados de mezcla. Sin embargo, preferiblemente están para el uso mezcladores planetarios. Aquí es ventajoso, primero mezclar brevemente las fibras con una parte del segundo componente mixto como un tipo de concentrado maestro, y con ello garantizar una total disgregación de las fibras. Después de la disgregación de las fibras ocurre la adición de la gran parte de los componentes mixtos.

Después de terminar el proceso de mezcla, el peso aparente de la muestra puede estar, dependiendo del tipo y cantidad de los componentes, entre preferiblemente 40-180 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente 40-120 kg/m<sup>3</sup>. La susceptibilidad de corrimiento de la mezcla porosa resultante es muy buena, de modo que ella puede ser comprimida sin problemas y de modo homogéneo hasta placas, entre otros también por ejemplo ser empacada en los espacios vacíos de componentes vacíos y ser comprimida. En la compresión hasta placas, mediante la definición de determinados calibres de placa, puede influirse esencialmente en el peso, la densidad y por consiguiente también en la conductividad del calor del aislante.

Los materiales empleados en los aislantes térmicos están para el uso en los siguientes campos de aplicación: como aislante en elementos huecos, como aislante de pared de cavidades en elementos de varias capas, como aislante de pared de cavidades para placas de aislamiento de vacío (VIP), como aislante de pared de cavidades de sistemas asociados de aislantes térmicos (WDVS), como aislante para ladrillos de dos capas, en particular en el marco de aislamiento por insuflación.

Otro objetivo de la presente invención son paneles de aislamiento de vacío, que pueden contener las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o gránulos. Además, son adecuados los aislantes térmicos y espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulados, en particular para el aislamiento de perfiles macizos extrudidos, en particular como aislante de pared de cavidades para el aislamiento en marcos de ventanas.

En particular los denominados paneles de aislamiento de vacío, abreviados VIP, muestran muy buen efecto de aislamiento. Con una conductividad al calor de aproximadamente 0,004 a 0,008 W/mK (dependiendo del aislante de pared de cavidades y presión inferior), los paneles de aislamiento de vacío exhiben de 8 a 25 veces mejor efecto de aislamiento al calor que los sistemas convencionales de aislamiento al calor. De allí que ellos hacen posibles construcciones livianas con óptimo aislamiento al calor, que pueden ser empleadas tanto en el campo de la construcción como también en el campo de electrodomésticos, refrigeración y logística así como en la construcción de automóviles o bien aviones.

Los paneles de aislamiento de vacío a base de espumas de aislamiento térmico porosas, placas de espuma de poliuretano y fibras comprimidas aislantes de pared de cavidades con láminas unidas (por ejemplo láminas de aluminio unidas o bien denominadas láminas metalizadas unidas) son en general conocidos y suficientemente descritos.

Otra desventaja de los actuales paneles de aislamiento de vacío, es la carencia de combinación de baja conductividad del calor a moderadas presiones y a bajas densidades del material aislante de pared de cavidades, inferiores a 200 kg/m<sup>3</sup>. El uso de las espumas poliméricas nanoporosas como aislante térmico de pared de cavidades en paneles de aislamiento de vacío, permite el ajuste de una óptima combinación de conductividad térmica a baja presión, durabilidad y baja densidad, dependiendo de los parámetros de tamaño de celda y densidad de la espuma, así como el tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula ajustados. Como materiales aislantes de pared de cavidades pueden emplearse las espumas poliméricas nanoporosas en forma de polvo o granulado, directamente como relleno a granel o como cuerpo moldeado comprimido.

### Ejemplos

Materiales de partida:

- PMMA 6N: PMMA Plexiglas 6N de Evonik Röhm GmbH con una temperatura de transición al vidrio de aproximadamente 102°C (medida con DSC según ISO 11357-2, rata de calentamiento: 20K/min)
- PMMA 5N: PMMA Plexiglas 5N de Evonik Röhm GmbH con una temperatura de transición al vidrio de aproximadamente 98°C (medida con DSC según ISO 11357-2, rata de calentamiento: 20K/min)
- PS 156F: Poliestireno Empera 156F de la compañía Ineos Styrencis International SA con una temperatura de transición al vidrio de 102°C (medida con DSC según ISO 11357-2, rata de calentamiento: 20K/min)

### Ejemplos 1 - 15 (Autoclave)

Para los siguientes Ejemplos se emplearon los polímeros indicados en la Tabla 1. Después del secado previo del granulado por 3 h a 80°C en la cámara de vacío, se añadieron aproximadamente 200 mg de polímero en forma de granulados en un autoclave vertical, con acondicionamiento de temperatura, alistado específicamente con un volumen interno de aproximadamente 2,5 ml, a las temperaturas de formación de espuma mencionadas en cada uno de los Ejemplos. Este autoclave está dotado en el extremo superior con un sensor de presión, el cual mide la presión interior con una rata de 1/ms. Mediante un computador se trazó una gráfica continua de presión y temperatura y pudieron a continuación evaluarse.

Aquí tiene que considerarse que se tomó la temperatura de formación de espuma como la temperatura medida directamente del diafragma de explosión ubicado abajo, sobre el cual estaba el polímero. Por medio de una bomba

automática de presión de aguja (SITEC Modelo C) se bombeó entonces el respectivo agente propelente en estado supercrítico y se aplicó la respectiva presión de carga. Para la compensación de las fluctuaciones de temperatura se reajustó la presión dentro de las primeras 2 horas, hasta que se había ajustado un estado estable de equilibrio y una temperatura estable del diafragma de explosión.

- 5 Para garantizar un tiempo suficiente para la admisión del agente propelente al proceso de difusión, se saturó la muestra por aproximadamente 15 a 24 h bajo condiciones constantes, aunque se alcanzó un estado de equilibrio ya después de corto tiempo.

- 10 Para la formación de espuma de las masas moldeadas poliméricas cargadas y con acondicionamiento de temperatura, se elevó entonces mediante la bomba de presión de aguja en un periodo de tiempo de pocos segundos, la presión del agente propelente supercrítico en la cámara, hasta alcanzar la presión de falla del diafragma de explosión. A continuación se determinó la rata de reducción de la presión mediante evaluación de los datos de presión del sensor. Aquí se asumió una reducción lineal de presión. Todos los experimentos de producción de espuma mostraron una reducción de presión casi completa en el rango de 2 ms, en donde la desviación inferior de la presión de saturación, que determina la formación de núcleo de la celda, ocurrió aún más rápido.

- 15 La muestra en espuma salió, después del escape de la cámara de presión a través del agujero que se forma en el diafragma de explosión aproximadamente 50 cm por debajo de la posición original, a una esponja empapada con agua y pudo ser manejada y examinada de manera estable, directamente después del proceso de formación de espuma.

- 20 Se determinó la densidad de los cuerpos moldeados en forma de espuma según el método de flotación, mientras se determinaron los parámetros celulares como el diámetro celular promedio mediante evaluación de absorción microscópica de barrido de electrones de por lo menos 2 posiciones en la espuma. Para la evaluación estadística se levantaron cuadros con por lo menos 10 celdas completas en el corte del cuadro.

- 25 En los Ejemplos 1 - 15 se obtuvo en cada caso una espuma nanoporosa ópticamente homogénea, transparente a la luz, con una densidad promedio en el rango de 100 - 300 kg/m<sup>3</sup> y un diámetro promedio de celda en el rango de 40 – 210 nm. Las espumas poliméricas tenían una apariencia fuertemente azul en la luz incidente y parecían ligeramente rojizas a transparentes en la luz transmitida .

Las absorciones microscópicas de barrido de electrones se representan en las figuras 1 - 11.

Tabla 1: Parámetros del método:

Ejemplo	Polímero	Agente propelente	Presión de saturación [bar]	Temperatura del diafragma de explosión [°C]	Tiempo de saturación [h]	Presión de falla [bar]	Rata de descenso de la presión [GPa/s]
1	PMMA6N	CO2	777	122	22	956	47
2	PMMA6N	CO2	758	109	22	847	41
3	PMMA6N	CO2	762	95	22	937	46
4	PMMA6N	CO2	500	127	22	752	38
5	PMMA6N	CO2	400	101	21	803	40
6	PMMA6N	CO2	400	87	22	804	26
7	PMMA6N	CO2	356	130	22	429	17
8	PMMA6N	N2O	345	130	22	429	18
9	PMMA6N	N2O	707	130	22	827	41
10	PMMA5N	CO2	750	85	22	850	42
11	PMMA5N	CO2	735	105	22	923	46
12	PMMA5N	CO2	750	123	22	897	45
13	PS 156F	CO2	600	129	15	750	37
14	PS 156F	CO2	700	128	19	769	38
15	PS 156F	CO2	750	129	18	805	40

- 30 Tabla 2: Densidad promedio y diámetro celular promedio de las espumas nanoporosas de los Ejemplos 1 – 15

Ejemplo	Densidad promedio [kg/m <sup>3</sup> ]	Diámetro celular promedio [nm]	Figura
1	150	100	1
2	180	85	2
3	230	40	3
4	195	120	4

Ejemplo	Densidad promedio [kg/m <sup>3</sup> ]	Diámetro celular promedio [nm]	Figura
5	220	100	5
6	300	70	6
7	230	150	7
8	125	40	8
9	150	85	
10	270	80	10
11	214	100	
12	160	130	
13	220	210	
14	192	180	
15	189	150	11

### Ejemplo 16 (Extrusor)

En una forma preferida de ejecución de acuerdo con la invención se produjo una espuma de polímero nanoporosa con baja densidad en un método de extrusión continua.

- 5 Aquí se empleó como masa moldeada polimérica un PMMA Plexiglás 6N de la compañía Evonik Röhm GmbH, como suministra. En la etapa 1 se fundió y homogeneizó la masa moldeada polimérica en un extrusor (rendija 18 mm) a un desempeño de 2,26 kg/h. Directamente a continuación de la plastificación de la masa moldeada polimérica se inyectó CO<sub>2</sub> supercrítico con una presión de aproximadamente 475 bar a la masa moldeada a una temperatura de fundido de aproximadamente 220°C. Aquí se ajustó una corriente másica de aproximadamente 0,780 kg/h de CO<sub>2</sub>, de lo que surge una carga de aproximadamente 34,5 % en peso referida a la masa de polímero.

10 Se bajó entonces la temperatura de la masa moldeada cargada, mediante mezcla y elementos de enfriamiento, hasta aproximadamente 103°C, antes de la tobera. Se mantuvo la presión a lo largo del trayecto de proceso después de la inyección del agente propelente, mediante uso de la bomba de fundido en un valor mínimo de 350 bar.

- 15 Mediante extrusión de la masa moldeada cargada bajo esta presión y esta corriente másica total, mediante una tobera redonda con 0,5 mm de diámetro y una longitud de 1,8 mm, pudo ajustarse una rata de reducción de presión de acuerdo con la invención en el rango de 80.000 MPa/s, de la masa moldeada polimérica con acondicionamiento de temperatura de acuerdo con la invención.

- 20 Surgió en este método una espuma de polímero nanoporosa transparente a la luz, ópticamente homogénea, extrudida en continuo, con una densidad promedio de espuma de aproximadamente 200 kg/m<sup>3</sup> y un diámetro celular promedio de aproximadamente 100 nm. La espuma de polímero tenía una apariencia azul en la luz incidente y parecía ligeramente rojiza en la luz transmitida.

En la figura 9 se representa una absorción microscópica de barrido de electrones de la espuma nanoporosa del Ejemplo 16.

### 25 Ejemplo 17 (Extrusor)

En otra forma preferida de ejecución de acuerdo con la invención, se produjo una espuma de polímero nanoporosa con baja densidad, en un método de extrusión en continuo.

- 30 Aquí se empleó nuevamente como masa polimérica moldeada un PMMA Plexiglás 6N de la compañía Evonik Röhm GmbH, como se suministra. En la etapa 1 se fundió y homogeneizó la masa polimérica moldeada en un extrusor (rendija 18 mm) a un desempeño de 1,8 kg/h. En conexión directa con la plastificación de las masas moldeadas poliméricas se inyectó CO<sub>2</sub> supercrítico en la masa moldeada, con una presión de aproximadamente 470 bar a una temperatura de fundido de aproximadamente 220°C. Para esto se ajustó la corriente másica en aproximadamente 0,745 kg/h de CO<sub>2</sub>, de lo que surge una carga de aproximadamente 41,4 % en peso referida a la masa de polímero.

- 35 Se bajó entonces la temperatura de la masa moldeada cargada, mediante mezcla y elementos de enfriamiento, hasta aproximadamente 100°C, antes de la tobera. Se mantuvo la presión a lo largo del trayecto de proceso después de la inyección del agente propelente, mediante uso de la bomba de fundido en un valor mínimo de 375 bar.

- 40 Mediante extrusión de la masa moldeada cargada bajo esta presión y esta corriente másica total, mediante una tobera redonda con 0,3 mm de diámetro y una longitud de 1,57 mm, pudo ajustarse una rata de reducción de presión en el rango de 270.000 MPa/s, de la masa moldeada polimérica con acondicionamiento de temperatura.

Surgió en este método de acuerdo con la invención una espuma de polímero nanoporosa transparente a la luz, ópticamente homogénea, extrudida en continuo, con una densidad promedio de espuma de aproximadamente 180 kg/m<sup>3</sup> y un diámetro celular promedio de aproximadamente 90 nm. La espuma de polímero tenía una apariencia azul en la luz incidente y parecía ligeramente rojiza en la luz transmitida.

- 5 En la figura 12 se representa una absorción microscópica de barrido de electrones de la espuma nanoporosa del Ejemplo 17

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la producción de espumas de poliuretano nanoporosas, que incluye las etapas
- a) carga de un fundido de polímero formado de polímeros termoplásticos, con un agente propelente bajo una presión y a una temperatura en las cuales el agente propelente se encuentra en estado supercrítico,
- 5 b) acondicionamiento de temperaturas de fundido de polímero cargado a una temperatura que está en el rango de 40 C por debajo a 40°C por encima de la temperatura de transición al vidrio, que puede ser determinada por medio de DSC según DIN-ISO 11357-2 a una rata de calentamiento de 20 K/min, del fundido de polímero no cargado,
- c) reducción de la presión del fundido de polímero cargado en la etapa a) y con acondicionamiento de temperatura en la etapa b) con una rata de reducción de presión en el rango de 15.000 a 2.000.000 MPa/sec.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga y acondicionamiento de temperatura del fundido de polímero es ejecutada de manera continua en un extrusor y la reducción de presión ocurre en una tobera.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque como polímero termoplástico se emplea poliestireno, polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato, copolímero de estireno-acrilonitrilo, polisulfona, polietersulfona, polieterimida o mezclas de ellos.
- 15 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque al fundido de polímero cargado en la etapa b) se acondiciona la temperatura a un rango de 50 a 250°C.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la presión en la etapa a) está en el rango de 20 a 200 MPa y después de la reducción de presión está en el rango de 0,01 a 1 MPa (absoluta).
- 20 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como gas se emplean dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) u óxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O).
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque incluye adicionalmente una etapa de
- d) desmenuzamiento de las espumas poliméricas nanoporosas obtenidas en la etapa c), hasta partículas de espuma con un diámetro promedio de partícula en el rango de 10 µm a 10 mm.

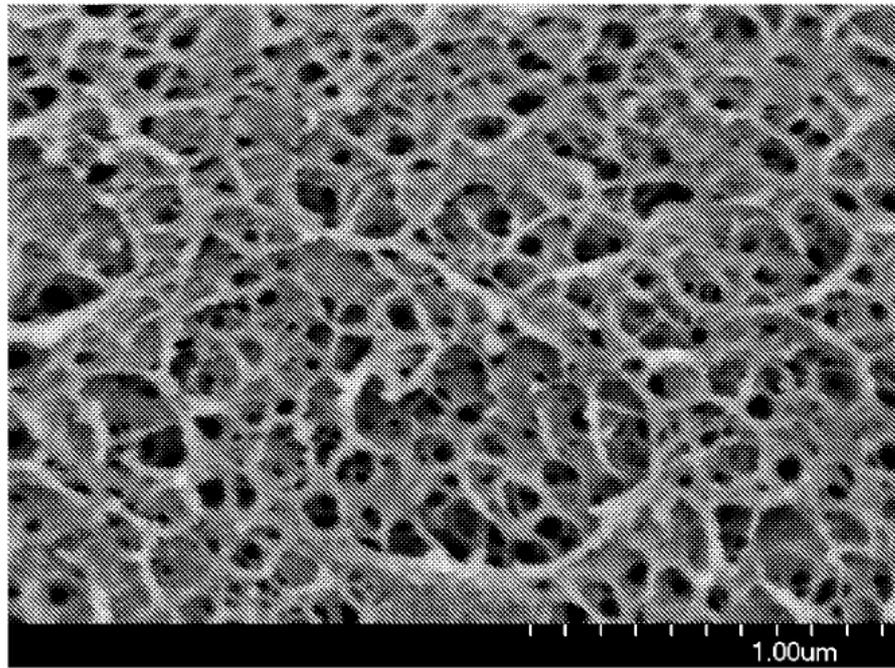


Fig. 1

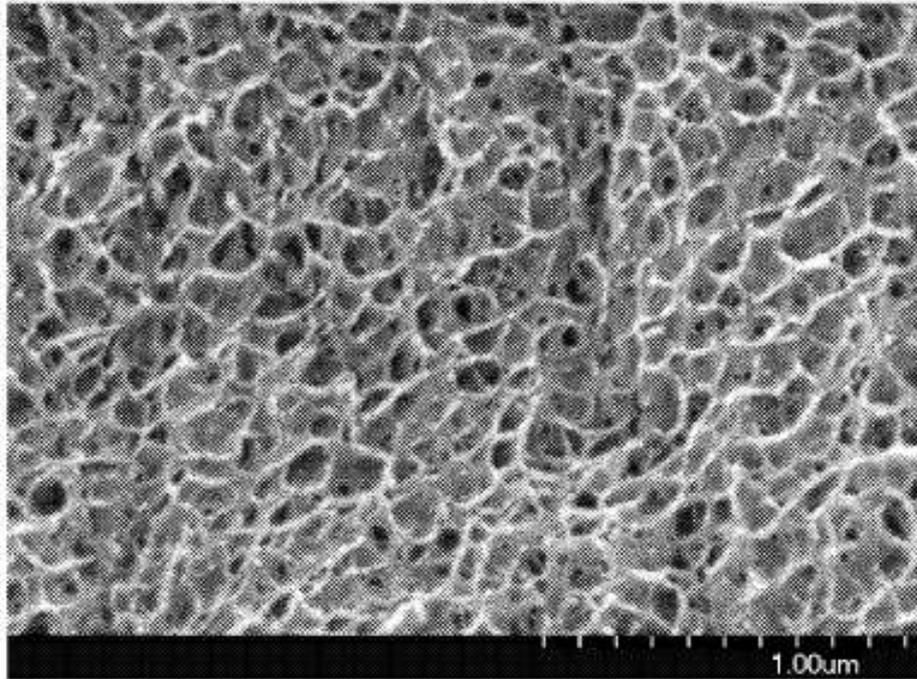


Fig. 2

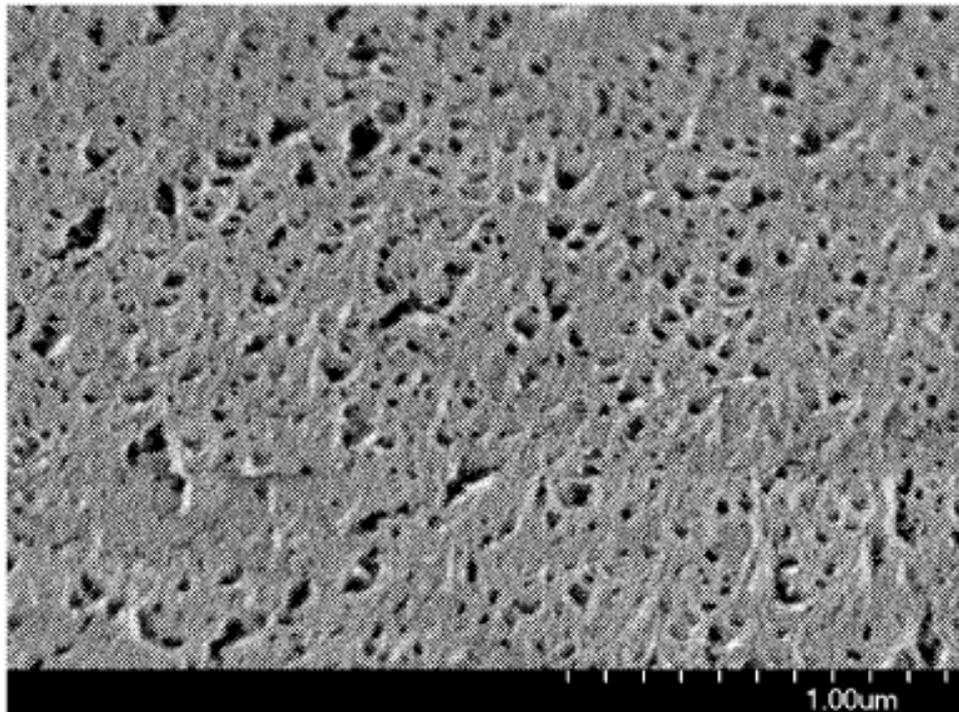


Fig. 3

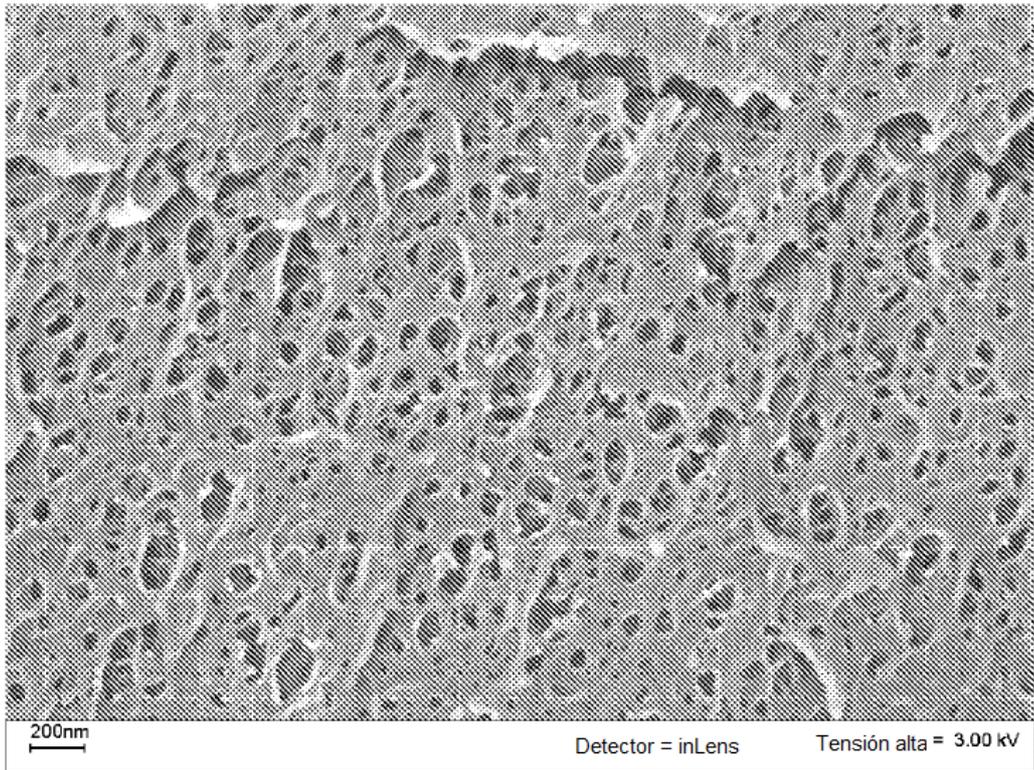


Fig. 4

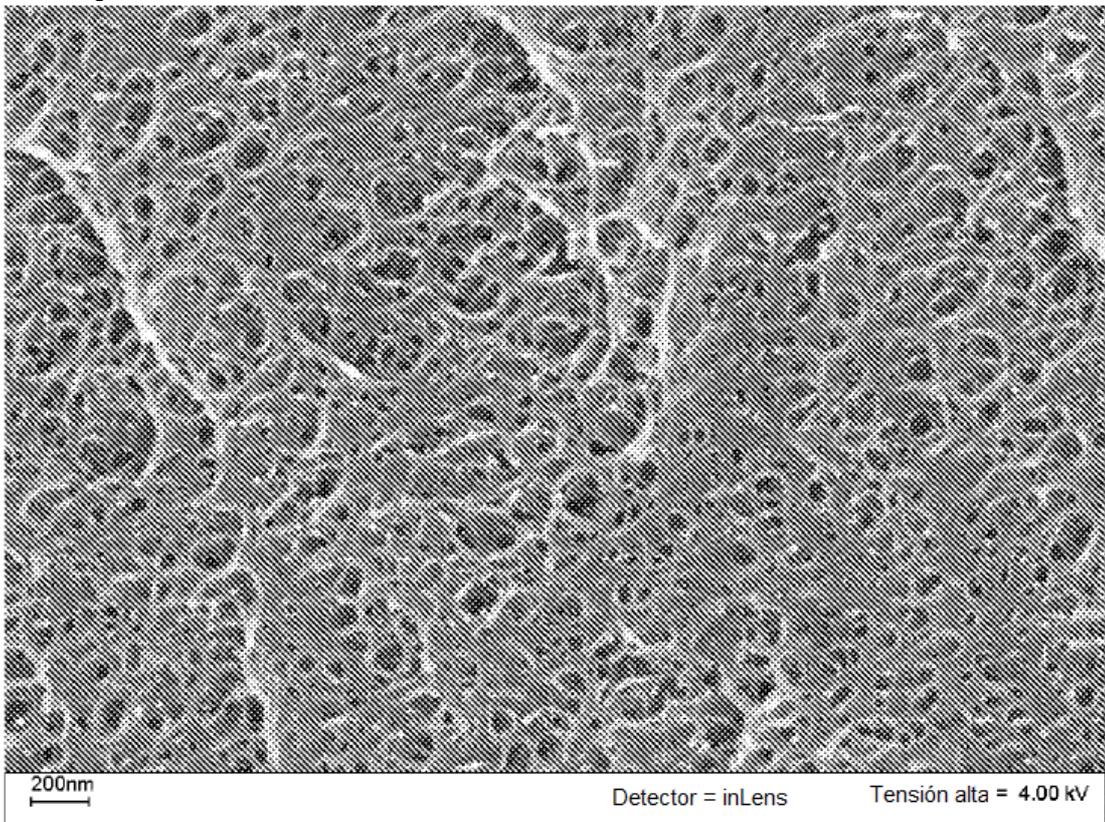


Fig. 5

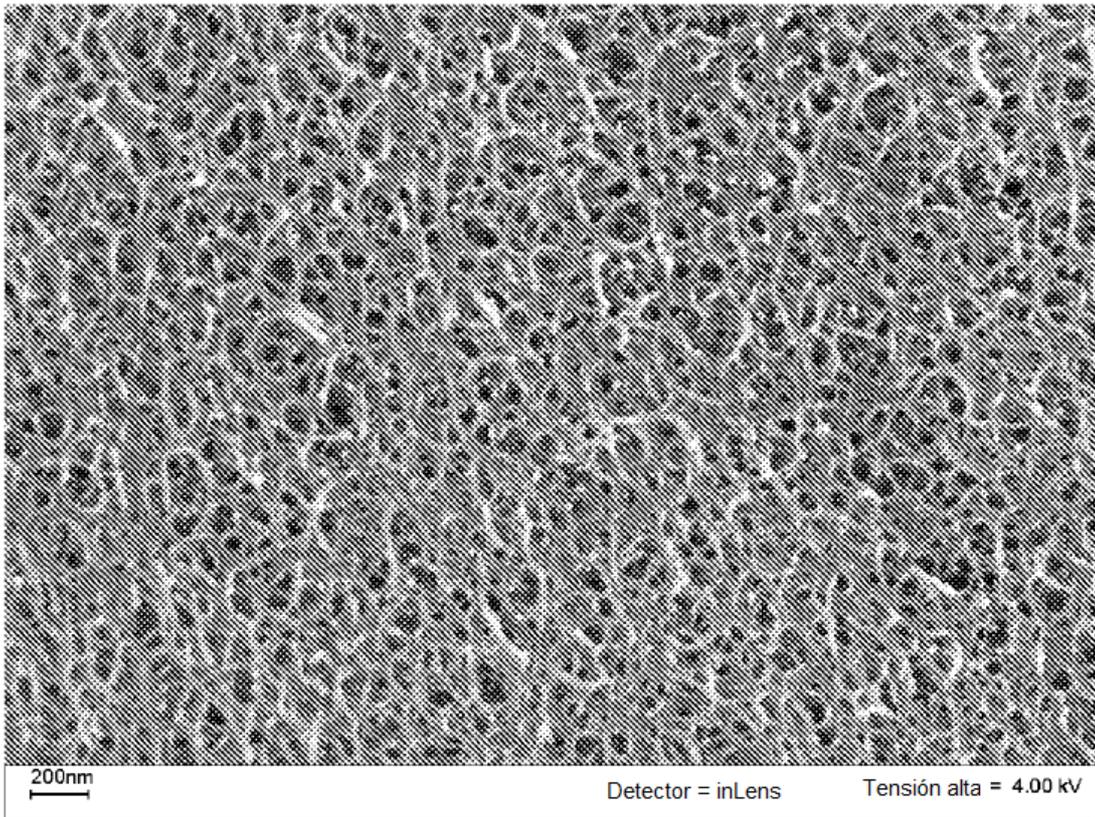


Fig. 6

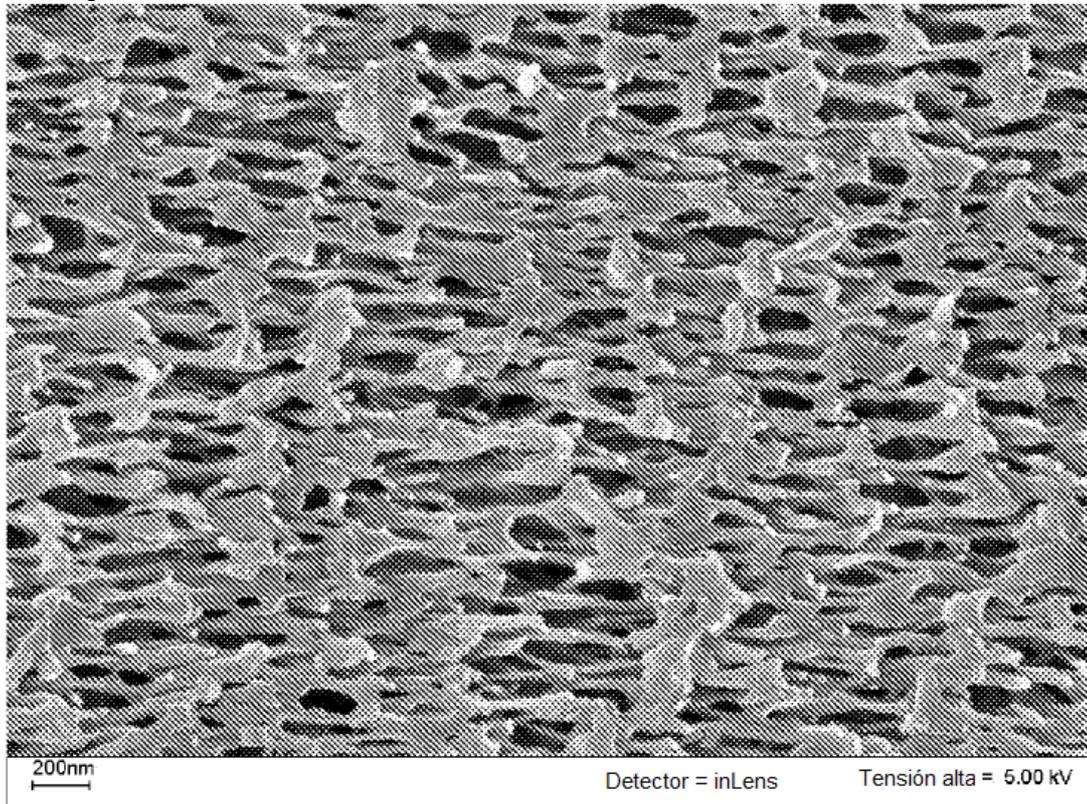


Fig. 7

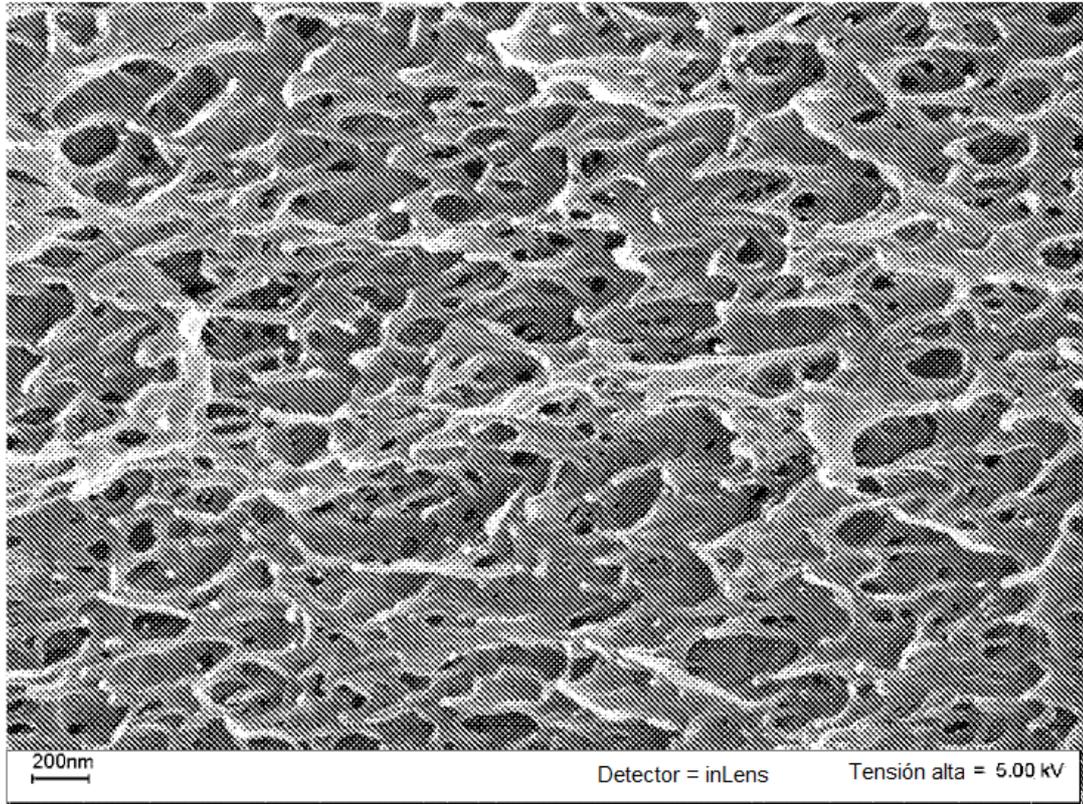


Fig. 8

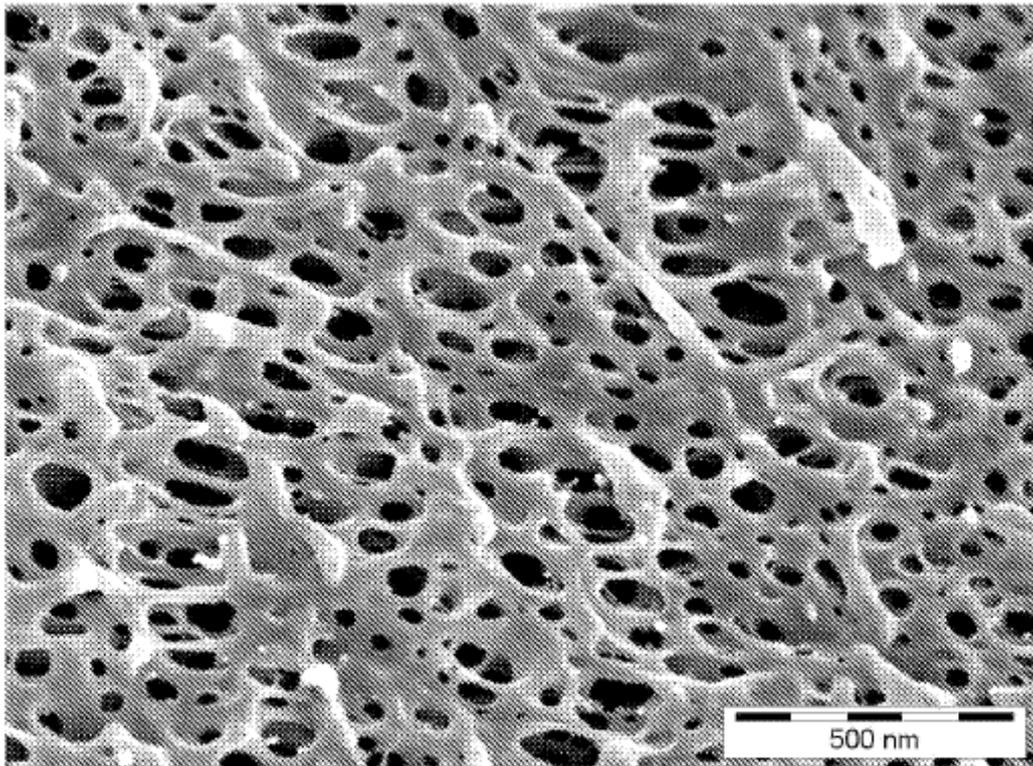


Fig. 9

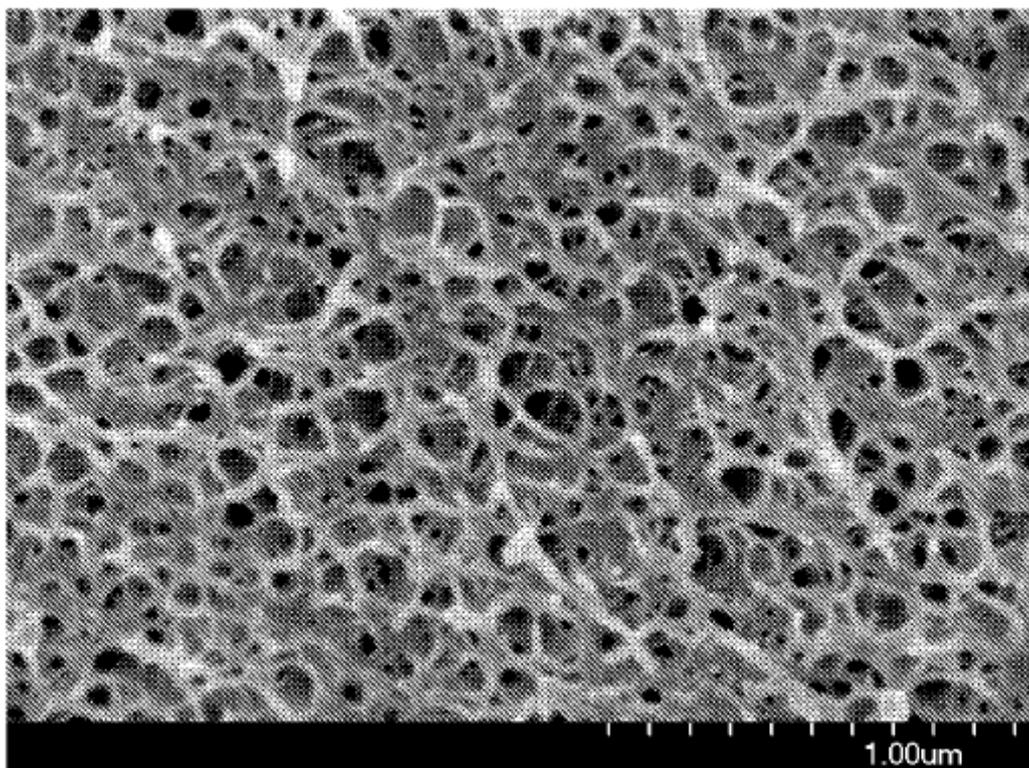


Fig. 10

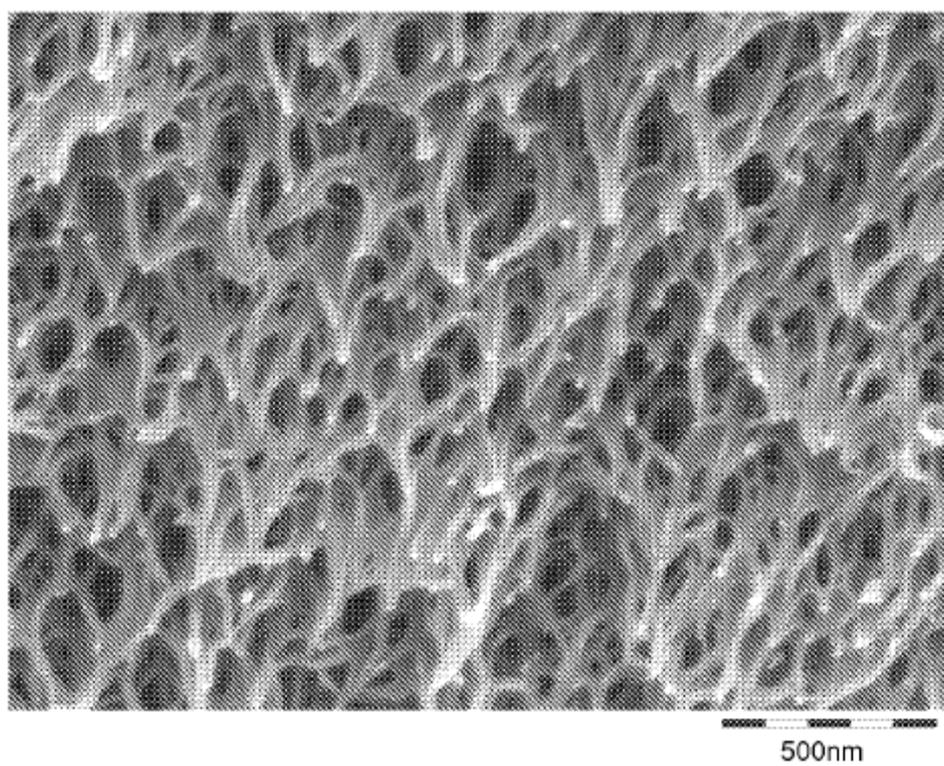


Fig. 11

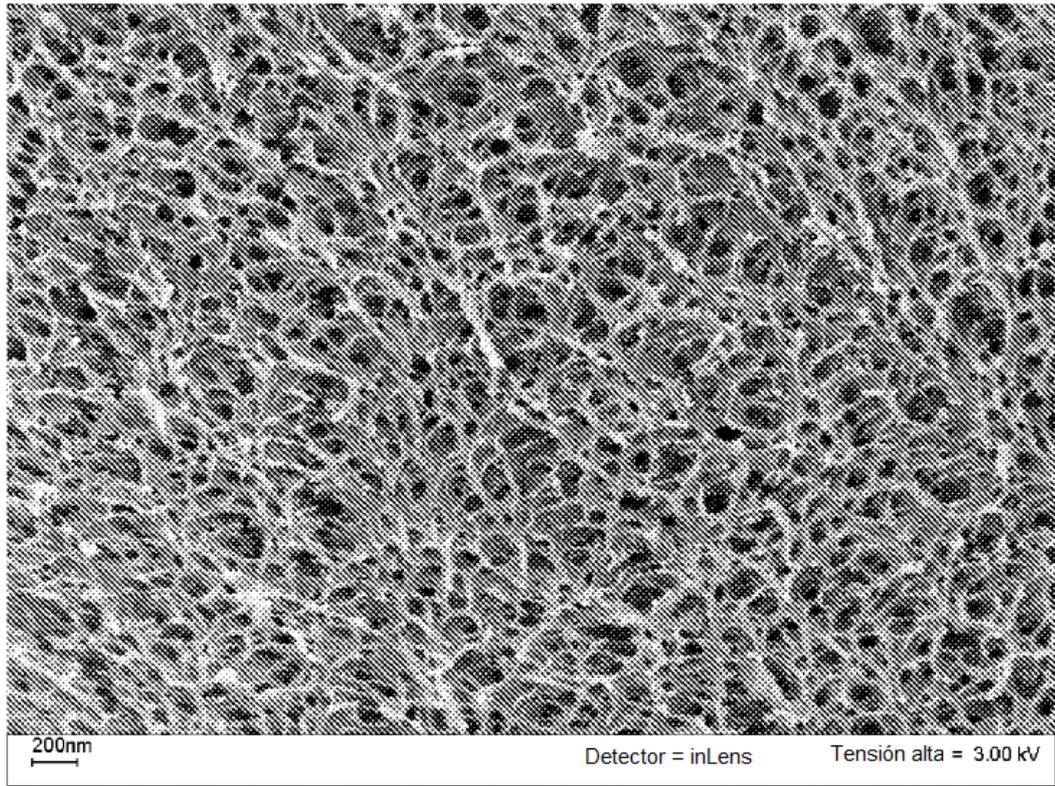


Fig. 12