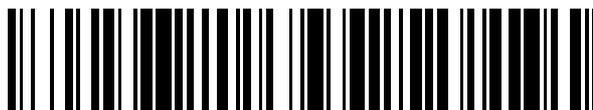


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 954**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)
B29C 44/22 (2006.01)
B29C 44/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08J 9/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12730503 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2726544**

54 Título: **Método para la fabricación de materiales compuestos de espuma orgánica que contienen partículas de aerogel**

30 Prioridad:

29.06.2011 IT MI20111203

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

23.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOTTI, LUCA;
VAIRO, GIUSEPPE y
SKOWRONSKI, MICHAEL J**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 954 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

Método para la fabricación de materiales compuestos de espuma orgánica que contienen partículas de aerogel

Esta invención se refiere a un método para la preparación de materiales compuestos de espuma que contienen partículas de aerogel.

5 Los aerogeles son materiales ultraligeros con altas porosidades y altas áreas superficiales. Los aerogeles se hacen en un proceso de sol-gel. La mayoría de los aerogeles son tipos de sílice, pero también se conocen otros tipos, tales como aerogeles de carbono y de aluminio. Estos materiales son conocidos por ser excelentes materiales de aislamiento térmico.

10 Debido a su baja densidad, los aerogeles son altamente friables. Debido a esto, se ha restringido considerablemente su uso en aplicaciones de aislamiento térmico.

Para formar un material compuesto con excelentes propiedades de aislamiento térmico se ha propuesto incorporar aerogeles en materiales de espuma polimérica. Sin embargo, se ha encontrado que estos intentos no son satisfactorios en varios aspectos.

15 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.691.392 describe espumas de polímeros que contienen un material en partículas disperso. El material en partículas se cree que funciona como un agente de nucleación de celdas, mejorando las propiedades de aislamiento térmico al reducir el tamaño de las celdas en la espuma. Los aerogeles se mencionan como uno de los diversos candidatos como materiales en partículas. El material en partículas se forma en una dispersión en una mezcla de tensioactivos. Esta mezcla de tensioactivo/material en partículas se mezcla en una formulación de polioli que se hace reaccionar luego con un poliisocianato en presencia de un agente de soplado para formar una espuma de poliuretano.

20 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.040.375 describe espumas de material compuesto que contienen de 10 a 90 % en volumen de un xerogel de sílice en partículas y de 90 a 10 % en volumen de una espuma plástica soplada. La espuma de plástico puede ser una espuma de poliolefina o una espuma de poliuretano. Esta espuma de material compuesto se hace rodeando un lecho de partículas de aerogel con la espuma de plástico. En un ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.040.375 describe el llenado de un molde con partículas de aerogel de sílice en un molde, la inyección de una composición de espuma de poliuretano en el molde, y luego el curado de la composición de espuma. Este proceso no es fácilmente adaptable a los procesos de espumación por extrusión o a los procesos de espumación reactivas que se emplean a escalas industriales grandes. Además, los precursores del polímero líquido (en el caso de una espuma de poliuretano) o del polímero fundido (en el caso de una espuma de poliolefina) pueden entrar en y llenar los poros del aerogel. Este problema se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2008/09287561. Cuando esto sucede, las características de aislamiento térmico del aerogel se parecen a las de la espuma del polímero en sí, y se pierde gran parte de la ventaja de incorporar el aerogel en la espuma.

35 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2008/0287561 describe espumas sintácticas hechas a partir de partículas de aerogel y de un polímero orgánico. Para mitigar el problema del polímero que fluye dentro de los huecos del aerogel, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2008/0287561 describe un método por el cual las partículas de aerogel se revisten antes de ser usadas en hacer la espuma sintáctica. El revestimiento bloquea las aberturas de los poros y evita así que el polímero fundido llene las partículas de aerogel, y de esta manera se pueden conservar en gran parte las beneficiosas propiedades térmicas de las partículas de aerogel. Sin embargo, este enfoque añade significativos costes de producción y es problemático el control de calidad, ya que es difícil producir revestimientos uniformes sobre superficies de polímeros sin llenar los poros con el material de revestimiento.

45 El Documento de Patente de Número WO 2007/146945 describe un enfoque diferente para la fabricación de materiales compuestos de aerogel/polímero. En este enfoque, se impregna una espuma de polímero previamente formada con un sol-gel y se seca para formar el aerogel dentro de los poros de la espuma. Una vez más, este proceso requiere muchas etapas de fabricación y no es fácilmente susceptible para procesos a gran escala de espumación por extrusión y de espumación reactiva.

50 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.136.216 describe materiales compuestos de gelatina/aerogel hechos por secado de una gelatina en presencia de partículas de aerogel. Estos materiales compuestos se reportan con densidades en el intervalo de aproximadamente 80-160 kg/m³ (5-10 libras/pie cúbico).

Lo que se desea es proporcionar un proceso por el cual se pueden preparar espumas de material compuesto de aerogel/polímero, térmicamente aislantes y de baja densidad. El proceso preferiblemente es fácilmente adaptable a los procesos industriales a gran escala de espumación por extrusión y a los de espumación reactiva.

Esta invención es en un aspecto un procedimiento para hacer una espuma de material compuesto, que comprende:

55 a) impregnar partículas de aerogel poroso con un líquido volátil; y luego

b) formar una espuma de polímero orgánico en presencia de las partículas de aerogel poroso impregnadas mientras se volatiliza el líquido volátil impregnado en las partículas de aerogel poroso, para formar una espuma de material compuesto con las partículas de aerogel embebidas en una matriz de polímero orgánico.

5 El proceso de formación de espuma de la etapa b) puede ser, por ejemplo, un proceso de espumación por extrusión o un proceso de espumación reactiva, o cualquier otro proceso de espumación en el que las condiciones de temperatura y presión son tales que se volatiliza el líquido volátil impregnado en las partículas de aerogel poroso.

10 En esta invención, el líquido volátil forma la totalidad o parte del agente de soplado para la espuma de polímero orgánico. Por lo tanto, el líquido volatilizado genera un gas en las condiciones de la etapa b), y este gas sirve para expandir el polímero orgánico para formar la espuma. Antes de la expansión, se cree que el líquido volátil ocupa los poros de las partículas de aerogel, y al menos previene parcialmente al polímero o a los precursores del polímero orgánico de entrar en los poros. Cuando se volatiliza el líquido volátil, los poros de las partículas de aerogel se llenan con el gas. De esta manera, las partículas de aerogel mantienen su baja densidad y excelentes características térmicas, y se obtiene una espuma de material compuesto de baja densidad con excelentes propiedades de aislamiento térmico.

15 El proceso es especialmente adecuado para la preparación de espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la invención es un proceso para la fabricación de una espuma de material compuesto de poliuretano y/o de poliisocianurato, que comprende

a) impregnar partículas de aerogel poroso con un líquido volátil y luego

20 b) formar una mezcla que contiene las partículas de aerogel impregnado y (1) al menos un compuesto de poliisocianato orgánico o (2) una mezcla de al menos un poliisocianato orgánico y al menos un material reactivo con isocianato con dos o más grupos reactivos con isocianato, y hacer reaccionar y espumar la mezcla mientras se volatiliza el líquido volátil para formar una espuma de material compuesto que contiene las partículas de aerogel poroso embebidas en una matriz de una espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato.

25 Este proceso forma espumas de material compuesto de poliuretano y/o de poliisocianurato que tienen bajas densidades y excelentes propiedades de aislamiento térmico. El proceso se lleva a cabo fácilmente usando una amplia gama de equipos y procesos industriales de espumación comúnmente disponibles. La espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato puede ser una espuma flexible (con una resistencia a la compresión de menos de 50 kPa, medida según la norma ASTM D1621), una espuma semi-flexible (con una resistencia a la compresión de aproximadamente 50 a 100 kPa) o una espuma rígida (con una resistencia a la compresión de por encima de 100 kPa).

30 Para los fines de esta invención, un "aerogel" es un sólido poroso con una densidad de aproximadamente 30 a 300 kg/m³, una porosidad de al menos 85 % y un área superficial de desde 400 a 1.200 m²/g. Una densidad preferida es de 30 a 200 kg/m³. Los valores de densidad, para los propósitos de esta invención, son valores de densidad en partícula, en lugar de los valores de densidad a granel, que, para un material en partículas, son en general significativamente menores. Una porosidad preferida es al menos 90 % y una porosidad más preferida es al menos 95 %. Un área de superficie preferida es desde 700 hasta 1.000 m²/g. Un aerogel especialmente preferido tiene una densidad de 30 a 180 kg/m³, una porosidad de al menos 90 %, especialmente al menos 95 %, y un área superficial de desde 700 a 1.000 m²/g. El diámetro de poro puede ser de 1 a 50 nm, especialmente de 2 a 30 nm, determinado por la curva de adsorción de nitrógeno de BJH de múltiples puntos en un intervalo de presiones relativas de 0,01 a 0,99.

35 El aerogel se compone de un material sólido que (1) no es soluble en o no es reactivo con el líquido volátil o con el polímero orgánico o con los precursores del polímero orgánico en las condiciones de la etapa b) del proceso y que (2) no se funde o se degrada térmicamente en las condiciones de la etapa b) del proceso. El aerogel puede ser un material inorgánico tal como sílice, alúmina, diversos carburos, carbono, y similares. Un aerogel inorgánico puede ser un tipo hidrófobo, en el que la superficie está trata con un compuesto de silicona u otro material para impartir una superficie hidrófoba. Esto puede ser necesario en algunos casos para hacer que las partículas de aerogel sean humectables por el líquido volátil de manera que el líquido volátil pueda entrar en los poros de las partículas de aerogel. El aerogel también puede estar compuesto de un material orgánico tal como un aerogel de uretano, un aerogel de resorcinol-formaldehído, un aerogel de poliolefina, un aerogel de melamina-formaldehído, un aerogel de fenol-furfural o un aerogel de poliamida.

40 Los aerogeles de sílice se prefieren generalmente en base a la disponibilidad, al coste y a las propiedades generalmente adecuadas. Se prefieren especialmente los aerogeles hidrófobos. Aerogeles de sílice adecuados están disponibles de Cabot Corporation con el nombre comercial Nanogel™. Clases específicas de materiales Nanogel™ incluyen, por ejemplo, TLD 100, TLD 101, TLD 102, TLD 301 y TLD 302.

45 Los aerogeles se hacen comúnmente en un proceso sol-gel, en el que se forma un gel que contiene los materiales precursores y se elimina el disolvente a medida que los materiales precursores reaccionan para formar el material de

aerogel. El disolvente se puede eliminar en condiciones supercríticas de temperatura y presión. En otros procedimientos, el disolvente se elimina bajo condiciones subcríticas; los materiales resultantes se refieren a menudo como "xerogeles" pero, para los propósitos de esta invención se consideran que son una subclase incluida dentro de la clase general de los materiales de aerogel. Se conocen bien los métodos para la formación de aerogeles, incluyendo a los xerogeles, y se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de Números EP 0 396 076, WO 92/03378 y USP 6.040.375, entre otras muchas referencias.

El aerogel está en la forma de un material en partículas. El material en partículas tiene adecuadamente un diámetro medio de partícula de al menos 0,1 micras, preferiblemente al menos 1 micra y más preferiblemente al menos 10 micras, hasta 20 mm, más preferiblemente hasta 10 mm y aún más preferiblemente hasta 5 mm.

El líquido volátil es un material o una mezcla de materiales que es un líquido a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión, y tiene una temperatura de ebullición de hasta 100 °C a 1 atmósfera de presión. La temperatura de ebullición preferiblemente es al menos 40 °C y preferiblemente no es mayor de 80 °C o, aún más preferiblemente, no mayor de 65 °C. El líquido volátil no debe ser un disolvente para el material de aerogel, o ser reactivo con él en las condiciones de las etapas a) o b) del proceso. El líquido volátil tampoco debe ser un precursor del polímero o reactivo con el(los) precursor(es) del(de los) polímero(s) y/o con el polímero orgánico en las condiciones de la etapa b) del proceso. En realizaciones donde el polímero orgánico es un poliuretano y/o un poliisocianurato, el líquido volátil está preferiblemente desprovisto de grupos isocianato y de grupos que son reactivos con grupos isocianato en las condiciones de la etapa b) del proceso.

Líquidos volátiles adecuados incluyen diversos hidrocarburos, hidrofluorcarburos, hidroclorofluorcarburos, éteres de dialquilo, ésteres de alquilo y otros compuestos que son útiles como agentes físicos de soplado para la producción de polímeros orgánicos celulares. Ejemplos específicos incluyen, por ejemplo, cualquiera de los isómeros de butano, pentano, hexano, heptano u octano; cicloalcanos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono, hidrofluorcarburos, tales como HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc y similares, diversas hidroclorofluorolefinas y hidrofluorolefinas, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, éter de dietilo, formiato de metilo, y similares.

En la mayoría de los casos, se puede impregnar el aerogel con el líquido volátil simplemente mezclando ambos a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del líquido volátil. Se debe proporcionar suficiente líquido volátil para llenar los poros de las partículas de aerogel; por esa razón, se prefiere impregnar las partículas de aerogel con al menos un volumen de líquido igual al volumen de poros de las partículas de aerogel. Se puede usar una cantidad mayor de líquido volátil para formar una dispersión de las partículas de aerogel impregnadas en una cantidad en exceso del líquido volátil. Con una ligera agitación, el líquido volátil entra y llena los poros de las partículas de aerogel.

Una espuma de polímero orgánico se prepara en presencia de las partículas de aerogel poroso impregnadas así formadas. El método de formación de la espuma no es particularmente crítico, siempre que se forme la espuma en condiciones de temperatura y presión suficientes para volatilizar el líquido volátil que está impregnado en las partículas de aerogel poroso. En general, el proceso de espumación se selecciona a la vista del tipo de polímero y del producto de espuma particular que se está fabricando. Son de particular interés los procesos de espumación reactivas y los procesos espumación por extrusión. También son útiles otros procesos de espumación como los procesos de espumación en molde.

En un proceso de espumación reactiva, el polímero orgánico se produce y espuma en una única etapa a través de la reacción de uno o más materiales precursores del polímero de bajo peso molecular en presencia de un agente de soplado. En esta invención, el líquido volátil impregnado en las partículas de aerogel forma la totalidad o parte del agente de soplado. Además de este líquido de soplado volátil se puede usar otro agente de soplado. El otro agente de soplado puede ser uno de tipo físico (endotérmico) que se volatiliza en las condiciones del proceso de espumación, o uno de tipo químico (exotérmico) que se descompone o de otro modo reacciona para producir un gas en las condiciones del proceso de espumación. El agente de soplado adicional puede ser un gas que se mezcla en el(los) precursor(es) del polímero para producir una espuma que posteriormente se cura para formar la espuma de polímero orgánico.

Las espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato se encuentran entre las espumas de polímeros orgánicos que se pueden producir según esta invención. Los precursores del polímero usados para producir las espumas de poliuretano incluyen al menos un poliisocianato orgánico con al menos un material reactivo con isocianato que tiene dos o más grupos reactivos con isocianato. Se puede hacer una espuma de poliisocianurato por polimerización de solamente un compuesto de poliisocianato orgánico, pero más típicamente se usa también un material reactivo con isocianato con dos o más grupos reactivos con isocianato. Para los fines de esta invención, una espuma de "poliuretano" es una hecha por reacción de un poliisocianato orgánico con un material reactivo con isocianato a un índice de isocianato de 150 o menos; tal espuma contendrá grupos uretano y/o urea, y puede contener otros grupos formados por reacción de un grupo isocianato, tales como biuret, alofanato o incluso una pequeña cantidad de grupos isocianurato. Para los fines de esta invención, una espuma de "poliisocianurato" es una espuma hecha por polimerización de solamente un poliisocianato orgánico o por reacción de un poliisocianato orgánico con un material reactivo con isocianato a un índice de isocianato de 150 o mayor. Una espuma de poliisocianurato contiene grupos

isocianurato (que resultan de una reacción de trimerización de compuestos que contienen isocianato) y lo más típicamente contendrá grupos uretano y/o urea. Las espumas de poliisocianurato pueden contener también otros grupos tales como biuret o alofanato que se forman por la reacción de un grupo isocianato. Las espumas de poliisocianurato se producen casi siempre en presencia de un catalizador de trimerización de isocianato que promueve fuertemente la reacción de trimerización que forma grupos isocianurato.

En ciertas realizaciones de esta invención, se puede hacer una espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato llevando a cabo la reacción de formación de espuma en presencia de las partículas de aerogel impregnadas. En algunas realizaciones, se mezclan los diferentes precursores del polímero (poliisocianato orgánico y materiales reactivos con isocianato, si los hay), se combina la mezcla resultante con las partículas de aerogel impregnadas, y se cura en presencia de esas partículas para formar la espuma de material compuesto. En otras realizaciones, las partículas de aerogel impregnadas se dispersan en uno o más de los materiales precursores del polímero y la dispersión resultante se mezcla con los restantes materiales precursores del polímero para formar una mezcla de reacción que posteriormente se cura para formar la espuma de material compuesto. Las últimas realizaciones son susceptibles para muchos procesos de espumación comerciales en los que los precursores del polímero se unen en dos o más corrientes en un cabezal de mezcla y luego se dispensan en un molde o en un túnel, donde tiene lugar la reacción de espumación. En tales realizaciones, las partículas de aerogel impregnadas se mezclan típicamente con uno o más materiales reactivos con isocianato para formar una composición reactiva con isocianato parcialmente o totalmente formulada. Esta composición reactiva con isocianato se mezcla luego con el poliisocianato orgánico y, opcionalmente, con otros componentes de la formulación de formación de espuma y se deja curar, típicamente mediante la mezcla de las corrientes a través de un cabezal de mezcla y la dispensación de las mismas como se indicó antes. También es posible en un proceso de este tipo dispersar las partículas de aerogel impregnadas en el poliisocianato, o dispersar parte de las partículas de aerogel impregnadas en el poliisocianato y parte de las partículas de aerogel impregnadas en uno o más materiales reactivos con isocianato. Alternativamente, las partículas de aerogel se pueden transportar hasta el cabezal mezclador como una tercera corriente y mezclar simultáneamente o casi simultáneamente con los materiales reactivos con isocianato y el(los) poliisocianato(s).

La reacción del poliisocianato orgánico con un material reactivo con isocianato es a menudo exotérmica. El calor liberado en una reacción exotérmica de este tipo es en algunos casos suficiente para volatilizar el líquido volátil contenido en los poros del aerogel. Si es necesario, se puede aplicar calor adicional a la mezcla de reacción para volatilizar el líquido volátil, así como para conducir el curado de los precursores del polímero.

La etapa de curado se puede realizar en un molde o en la cavidad de un producto que ha de ser aislado. En tales casos, la mezcla de reacción que contiene las partículas de aerogel impregnadas se dispensa o transfiere convenientemente en el molde o cavidad donde reacciona y se expande. Este método es particularmente útil para producir aislamiento de espuma rígida o semi-rígida en las paredes de electrodomésticos tales como congeladores, refrigeradores, calentadores de agua, tuberías pre-aisladas, cubiertas y cascos de barcos, enfriadores, termos y productos similares. Alternativamente, la etapa de curado se puede realizar entre dos capas enfrentadas para producir paneles laminados que son útiles para aislar paredes, techos u otras construcciones grandes. La etapa de curado se puede realizar también en un túnel, donde la mezcla de reacción se eleva libremente para formar un panel, que se puede fabricar en las formas y tamaños adecuados para usos específicos.

En otro enfoque, la formulación de espuma que incluye las partículas de aerogel se pulveriza en un molde o sobre una forma, donde se cura la formulación de espuma con la volatilización del líquido volátil.

Poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. Poliisocianatos orgánicos de ejemplo incluyen diisocianato de m-fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano (incluyendo isómeros cis y/o isómeros trans), 2,4-diisocianato de metoxifenilo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, 2,4'-diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenil metano, triisocianato de 4,4',4"-trifenil metano, un polifenilisocianato de polimetileno (PMDI, de sus siglas en inglés), 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano. Preferiblemente, el poliisocianato es 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, PMDI, 2,4'-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno o mezclas de los mismos. El 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el 2,4'-diisocianato de difenilmetano y las mezclas de los mismos se citan genéricamente como MDI, y se pueden usar todas. El 4,4'-diisocianato de tolueno, el 2,6'-diisocianato de tolueno y las mezclas de los mismos se citan genéricamente como TDI, y se pueden usar todas.

Cualquiera de los poliisocianatos orgánicos anteriores, si se desea, se puede conformar en un prepolímero terminado en isocianato que contiene un grupo uretano y/o urea. Cualquiera de los poliisocianatos orgánicos anteriores se puede modificar para contener grupos tales como grupo biuret, alofanato e isocianurato.

Materiales reactivos con isocianato que son útiles en la preparación de espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato son compuestos orgánicos que tienen al menos uno y preferiblemente al menos dos grupos reactivos con isocianato por molécula. Los grupos isocianato pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos

amino primario o secundario, grupos tiol, grupos ácido carboxílico y similares. Entre estos, se prefieren los grupos hidroxilo alifático y los grupos amino primario o secundario alifático o aromático. Los materiales reactivos con isocianato pueden contener hasta 8 o más grupos reactivos con isocianato/molécula.

5 El peso equivalente del(de los) material(es) reactivo(s) con isocianato por grupos reactivos con isocianato puede variar considerablemente, dependiendo de las aplicaciones previstas. Materiales reactivos con isocianato con un peso equivalente de 400 o mayor, tal como de 400 a 3.000, se usan generalmente cuando se forman poliuretanos elastómeros tales como las espumas de poliuretano en forma de plancha o moldeadas y los elastómeros de poliuretano microcelulares. Materiales reactivos con isocianato de menor peso equivalente, tales como aquellos que tienen un peso equivalente de 31 a 399, se usan generalmente cuando se hacen espumas rígidas de poliuretano y/o de poliisocianurato. Sin embargo, se puede usar una pequeña cantidad de materiales reactivos con isocianato de bajo peso equivalente cuando se hace un poliuretano elastómero, y se puede incorporar una cierta cantidad de materiales reactivos con isocianato de un peso equivalente de más de 400 en las formulaciones de espumas rígidas de poliuretano y/o de poliisocianurato.

15 Tipos preferidos de materiales reactivos con isocianato incluyen polioles de poliéter, polioles de poliéster, y diversos tipos de polioles que se preparan a partir de aceites vegetales o grasas animales.

Los polioles de poliéter incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros en bloque y/o aleatorios de los mismos, y similares. De particular interés son los homopolímeros de poli(óxido de propileno); copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de poli(óxido de etileno) es, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 30 % en peso; polímeros de poli(óxido de propileno) terminados en óxido de etileno; y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno terminados en óxido de etileno. Los polioles de poliéter pueden contener niveles bajos de insaturación terminal (por ejemplo, menos de 0,02 meq/g o menos de 0,01 meq/g). Ejemplos de tales polioles de poliéter de baja insaturación incluyen los hechos usando los llamados catalizadores de cianuro de doble metal (DMC, de sus siglas en inglés), como se describe por ejemplo en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. Típicamente, los polioles de poliéster contienen aproximadamente 2 grupos hidroxilo por molécula y tienen un peso equivalente por grupo hidroxilo de aproximadamente 400 a 1.500.

30 Poliésteres adecuados incluyen los productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Otros poliésteres adecuados incluyen polímeros de lactonas cíclicas tales como la policaprolactona.

Polioles adecuados preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales incluyen, por ejemplo, polioles que contienen el grupo hidroximetilo como los descritos en los Documentos de Patente de Números WO 04/096882 y WO 04/096883; aceite de ricino, los llamados aceites vegetales de "soplado", y los polioles preparados por reacción de un aceite vegetal con una alcanolamina (tal como trietanolamina) para formar una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y los productos de reacción de las amidas de ácidos grasos, que están etoxilados para aumentar la reactividad y proporcionar un carácter algo más hidrófilo. Materiales de este último tipo se describen, por ejemplo en el Documento de Patente de Número GB1248919.

40 Otros materiales reactivos con isocianato útiles incluyen, por ejemplo, compuestos con exactamente dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 125, tal como, por ejemplo, 1,2-etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol y similares, así como alcoxilatos de cualquiera de los anteriores que tienen pesos equivalentes de hidroxilo de hasta 125.

45 Otros materiales reactivos con isocianato útiles incluyen compuestos con 3 o más grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 125, incluyendo, por ejemplo, glicerina, trimetiloetano, trimetilopropano, pentaeritritol, eritritol, sorbitol, sacarosa, trietanolamina, y similares así como alcoxilatos de cualquiera de los anteriores que tienen pesos equivalentes de hidroxilo de hasta 125.

50 Otros materiales reactivos con isocianato adecuados adicionales incluyen materiales que contienen de 2 a 8, especialmente de 2 a 6, grupos amina primaria o amina secundaria por molécula. Estos incluyen poliéteres terminados en amina que pueden tener pesos equivalentes de hasta aproximadamente 4.000 por grupo de amina primaria o secundaria, y diversos compuestos de amina que tienen un peso equivalente de desde 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125, por grupo amino primario o secundario. Ejemplos de estos últimos materiales incluyen etilendiamina, fenilendiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil) metano y 2,4-diamino-3,5-dietil tolueno.

55 También son útiles como materiales reactivos con isocianato los aminoalcoholes, tales como dietanolamina, monoetanolamina, trietanolamina, mono- o di(isopropanol)amina, y similares.

También son útiles como materiales reactivos con isocianato los polioles iniciados con amina, tales como alcoxilatos de amoniaco, etilendiamina, fenilendiamina, metilen bis(anilina) y similares.

En la presente invención son útiles las mezclas que contienen dos o más de los materiales reactivos con isocianato anteriores.

5 Cuando se produce una espuma de poliisocianurato, en algunas realizaciones el índice de poliisocianato está en exceso de 150, tal como de 150 a 1.000. Cuando se hace una espuma de poliuretano, el índice de isocianato es 150 o menos, típicamente de 75 a 150, más típicamente de 90 a 130 y aún más típicamente de 95 a 120. El índice de isocianato es 100 veces la relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato en la formulación de la espuma; la cantidad de grupos reactivos con isocianato incluye los aportados por los agentes de soplado reactivos con isocianato tales como el agua.

10 Además de los ingredientes anteriores, una formulación de espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato incluye típicamente al menos un tensioactivo, que estabiliza la mezcla de reacción de espumación hasta que se ha curado lo suficiente para mantener su estructura celular, y al menos un catalizador.

15 Según esta invención en la fabricación de espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato se puede usar una amplia variedad de tensioactivos de silicona como los que se usan comúnmente en la fabricación de espumas de poliuretano. Ejemplos de tales tensioactivos de silicona se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Tegostab™ (Evonik Industries), Niax™ (Momentive Performance Products) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

20 A menudo se usa un catalizador para promover la reacción de formación del poliuretano. Se conoce una amplia variedad de materiales para catalizar las reacciones de formación de poliuretano, incluidas aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos de metales y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son los catalizadores de amina terciaria y los catalizadores de organoestaño. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina, N,N-dimetilpiperamina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, trietilenodiamina y dimetilalquilaminas en las que el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. A menudo se usan mezclas de estos catalizadores de amina terciaria.

25 Ejemplos de catalizadores de organoestaño son cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, otros compuestos de organoestaño de la fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, donde R es alquilo o arilo y n es 0-2, y similares. A menudo se usan Los catalizadores de organoestaño en conjunción con uno o más catalizadores de amina terciaria. Catalizadores de organoestaño de interés disponibles comercialmente, incluyen los catalizadores Dabco™ T-9 y T-95 (ambas composiciones de octoato estannoso disponibles en Air Products and Chemicals).

30 Los catalizadores se usan típicamente en cantidades pequeñas, empleándose cada catalizador, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 0,0015 a aproximadamente 5 % en peso de los materiales reactivos con isocianato.

35 Cuando se produce una espuma de isocianurato se incluye generalmente un catalizador de trimerización de isocianato. Ejemplos de catalizadores de trimerización incluyen bases fuertes, tales como compuestos de metales alcalinos, sales de amonio cuaternario y compuestos de aminofenol.

40 Además del líquido volátil contenido en los poros de las partículas de aerogel se puede proporcionar un agente de soplado adicional. Agentes de soplado adicionales adecuados pueden ser agentes físicos de soplado, incluyendo uno o más de los líquidos volátiles descritos antes. También son útiles los agentes químicos de soplado que se descomponen o reaccionan bajo las condiciones de la reacción de formación de poliuretano. Con mucho, el agente químico de soplado más preferido es el agua, que reacciona con grupos isocianato para liberar dióxido de carbono y formar enlaces urea.

45 Además de los componentes anteriores, una formulación para la producción de una espuma de poliuretano y/o de isocianurato puede contener otros diversos ingredientes opcionales tales como abridores de celdas; cargas, como carbonato cálcico; pigmentos y/o colorantes, como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas y negro de carbono; agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, vidrio en escamas, mica, talco y similares; biocidas; conservantes; antioxidantes; retardantes de llamas; y similares.

50 Cuando una espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato contiene tan poco como un 0,1 % en peso de aerogel se observan reducciones significativas en la transmisión de calor (expresadas por el factor-k). Se cree que el compuesto volátil impregnado ocupa inicialmente los poros del aerogel, evitando al menos parcialmente que otros componentes líquidos entren en los poros. Durante el proceso de espumación, se volatiliza el líquido volátil y la mayor parte de los gases resultantes escapan de los poros del aerogel. El resultado es que los poros de las partículas de aerogel se llenan de gas; las partículas de aerogel llenas de gas tienen excelentes propiedades de aislamiento térmico que son características de los aerogeles. Al mismo tiempo, el gas que se escapa de las partículas de aerogel en la mayoría de los casos funcionará como un agente de soplado para el polímero orgánico. El resultado es una espuma de material compuesto con una estructura de polímero celular que contiene partículas de aerogel con poros que están llenos principal o completamente con gas.

También se puede hacer una espuma de material compuesto de la invención a través de un proceso de espumación por extrusión. La espumación por extrusión es un proceso mediante el cual un polímero orgánico se calienta bajo presión en presencia de un agente de soplado para formar una mezcla fundida a presión. En esta invención, el proceso de espumación por extrusión se lleva a cabo por incorporación de las partículas de aerogel impregnadas con un líquido volátil, como el descrito antes, en la mezcla fundida presurizada. La temperatura de la mezcla fundida se lleva por encima de la temperatura de ebullición del líquido volátil y por otro lado es lo suficientemente alta para formar una masa fundida presurizada que a menudo se refiere como un "gel". Durante el proceso de mezcla, la mezcla fundida se mantiene a una presión suficiente para evitar que se expanda el líquido volátil (y cualquier otro agente de soplado que pueda estar presente). La mezcla fundida se hace pasar luego a través de una boquilla de extrusión a una región de presión reducida, donde la mezcla fundida se expande (debido a la expansión volumétrica del líquido volátil) y enfría de forma simultánea los compuestos orgánicos, y se solidifica para formar una estructura de espuma estable que contiene las partículas de aerogel.

Para la producción de espuma de material compuesto según esta invención es del todo adecuado un equipo de extrusión de espuma convencional. Por lo tanto, se pueden usar todas las extrusoras de tornillo, extrusoras de doble tornillo y aparatos de extrusión acumulativos. Procedimientos adecuados para la fabricación de espumas extruidas se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU de Números 2.409.910; 2.515.250; 2.669.751; 2.848.428; 2.928.130; 3.121.130; 3.121.911; 3.770.688; 3.815.674; 3.960.792; 3.966.381; 4.085.073; 4.146.563; 4.229.396; 4.302.910; 4.421.866; 4.438.224; 4.454.086 y 4.486.550. Todos estos procesos son generalmente aplicables para la fabricación de la espuma extruida según esta invención.

En el proceso de extrusión, el polímero orgánico se alimenta generalmente en el aparato de extrusión en forma de partículas sólidas o gránulos, y se calienta en el equipo de extrusión para formar la masa fundida, aunque es posible fundir o ablandar el polímero antes. La temperatura que se necesita, por supuesto, dependerá del polímero orgánico en particular. Temperaturas adecuadas pueden ser tan bajas como 140 °C para algunos polímeros y tan altas como 320 °C. Un intervalo de temperatura preferido es de al menos 160 °C, pero preferiblemente no mayor de 250 °C. Las partículas de aerogel impregnadas se mezclan en la masa fundida en el equipo de extrusión. Las partículas de aerogel impregnadas se introducen típicamente en el aparato de extrusión a presión y se mezclan en el polímero orgánico plastificado por el calor. Las partículas de aerogel impregnadas se pueden añadir al aparato de extrusión por separado o junto con el polímero orgánico. Por ejemplo, se puede formar una mezcla de partículas sólidas de polímero y de partículas de aerogel impregnadas e introducirlas en el aparato de extrusión todo de una vez. Los agentes de ayuda a la espumación auxiliares, si se usan, como se verá a continuación también se mezclan en la masa fundida.

Después de que se mezclen todos los componentes, la mezcla fundida se ajusta normalmente a una temperatura de extrusión antes de pasar a través de la boquilla de extrusión para formar el producto de espuma. Esta temperatura es típicamente 15 - 30 grados C por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero orgánico puro, y también está por encima de la temperatura de ebullición del líquido volátil que se impregna en las partículas de aerogel. La mayoría de los equipos de extrusión comerciales tienen una serie de zonas de calentamiento separadas que pueden funcionar de forma independiente a diferentes temperaturas. Típicamente, las zonas de aguas arriba donde se mezclan los componentes se hacen funcionar a una temperatura más alta, y la zona de enfriamiento de aguas abajo se fijan a temperaturas más bajas para enfriar la mezcla fundida a la temperatura de extrusión. Se puede usar una boquilla enfriadora para controlar la temperatura en la propia cabeza de la boquilla.

Después de que se ajusta la temperatura de la mezcla fundida a la temperatura de extrusión, la mezcla se hace pasar a través de una boquilla de extrusión a una zona de presión reducida (generalmente presión atmosférica). La pérdida de presión hace que el líquido volátil se expanda rápidamente. La expansión del agente de soplado enfría rápidamente el polímero orgánico de modo que el polímero se endurece a medida que se expande, formando una espuma estable.

La espuma extruida se puede extrudir en cualquier variedad de formas, tales como lámina (espesor nominal de 13 mm o menos), plancha (espesor nominal de más de 13 mm) o productos de tipo varilla. Los productos en lámina se hacen convenientemente usando una boquilla de ranura anular, produciendo una espuma tubular que se corta longitudinalmente para formar una lámina plana. Los productos en plancha se hacen convenientemente usando una boquilla de forma rectangular o de tipo "hueso de perro". Las varillas se hacen usando una boquilla circular o elíptica.

La mezcla fundida se puede extrudir a través de una boquilla que incluye una multiplicidad de orificios dispuestos de modo que se produce el contacto entre las corrientes adyacentes del material fundido extruido durante el proceso de espumación. Esto hace que las superficies de contacto se adhieran entre sí lo suficiente como para dar lugar a una estructura unitaria. Métodos para la formación de tales espumas de hebras unidas se describen en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 6.213.540 y 4.824.720, ambos incorporados en la presente invención por referencia. Estas espumas de hebras unidas tienden a ser altamente anisotrópicas, observándose generalmente las más altas resistencias a la compresión en la dirección de la extrusión. La espuma de hebras coalescidas puede incluir hebras ausentes o huecos diseñados, como se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.801.484, incorporado como referencia en la presente invención.

En un proceso de espumación por extrusión se pueden incorporar diversos materiales auxiliares por mezcla de los mismos en la masa fundida. Tales materiales auxiliares comunes incluyen agentes de nucleación, agentes de aumento de celdas, agentes de control de la estabilidad (modificadores de la permeabilidad), agentes antiestáticos, agentes de reticulación, adyuvantes de procesamiento (tales como agentes de deslizamiento), estabilizadores, retardantes de llama, absorbentes de ultravioleta, eliminadores de ácidos, adyuvantes de dispersión, adyuvantes de extrusión, antioxidantes, colorantes, cargas inorgánicas y similares.

Agentes de nucleación preferidos incluyen sustancias inorgánicas finamente divididas tales como carbonato de calcio, silicato de calcio, índigo, talco, arcilla, mica, caolín, dióxido de titanio, sílice, estearato de calcio o tierra de diatomeas, así como pequeñas cantidades de sustancias químicas que reaccionan en las condiciones de extrusión para formar un gas, tal como una mezcla de ácido cítrico o citrato de sodio y bicarbonato de sodio. La cantidad de agente de nucleación empleado puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso por cien partes en peso de una resina de polímero. El intervalo preferido es de 0,1 a aproximadamente 3 partes en peso, especialmente de aproximadamente 0,25 a 0,6 partes en peso. Se puede usar un agente de soplado adicional, además del líquido volátil impregnado en las partículas de aerogel. Tal agente de soplado adicional puede ser uno de tipo exotérmico (químico) o uno de tipo endotérmico (físico). Agentes físicos de soplado incluyen uno o más de los líquidos volátiles descritos antes, así como dióxido de carbono, agua, diversos alcoholes, diversos éteres, y similares.

Un polímero orgánico adecuado para su uso en un proceso de extrusión de espumación es uno que se puede plastificar por calor y tiene características reológicas que permiten que sea procesado en una espuma extruida. Debe tener un peso molecular promedio en peso mayor de 25.000, preferiblemente mayor de 100.000 (medido por GPC frente a un patrón de poliestireno), y se debe plastificar por calor cuando se lleva a alguna temperatura entre aproximadamente 60 °C a aproximadamente 325 °C, preferiblemente de aproximadamente 100 °C a 250 °C. Los polímeros termoplásticos de interés como el polímero a granel incluyen polímeros de vinilo aromático (incluyendo homopolímeros aromáticos que incluyen vinilo, copolímeros de vinilo aromático, o mezclas de uno o más homopolímeros de vinilo aromático y/o copolímeros de vinilo aromático), diversas poliolefinas, diversos poliésteres, poliuretanos termoplásticos, así como otros. Se prefieren polímeros y copolímeros de estireno. Los más preferidos son los homopolímeros de poliestireno, y los copolímeros de estireno con etileno, propileno, ácido acrílico, anhídrido maleico, y/o acrilonitrilo.

Como se ha descrito antes con respecto al proceso de espumación reactiva, se cree que el compuesto volátil impregnado ocupa los poros del aerogel, evitando al menos parcialmente que entren otros componentes líquidos en los poros durante las etapas de la mezcla. Cuando se libera la presión, se volatiliza el líquido volátil y la mayor parte del gas resultante escapa de los poros del aerogel, llenando las partículas de aerogel con gas y expandiendo la espuma. Como antes, el resultado es una espuma extruida de material compuesto con una estructura de polímero celular que contiene partículas de aerogel con poros que están llenos principal o completamente con gas.

Una espuma de material compuesto hecha según esta invención puede contener de 1 al 50 por ciento en volumen de partículas de aerogel. Para facilitar el procesamiento, una cantidad preferida de las partículas de aerogel es del 2 al 35 por ciento en volumen.

La espuma de material compuesto puede tener una densidad de espuma de desde aproximadamente 16 a aproximadamente 500 kg/m³. Una densidad de espuma preferida para muchas aplicaciones de aislamiento térmico es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 kg/m³, y una densidad de espuma más preferida para estas aplicaciones es de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 kg/m³.

El compuesto de espuma puede tener un valor lambda de menos de 30, preferiblemente menos de 25 mW/(K·m), medido después de 15 días de envejecimiento por medio de un conductímetro térmico (LaserComp FOX200 o equivalente) con 23,85 °C como la temperatura media entre la placa caliente y fría. Las espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato según la invención tienen a menudo densidades de espuma en el intervalo de aproximadamente 20 a 35 kg/m³ y valores lambda de desde 25-30 mW/(K·m).

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplos

Partículas de aerogel Nanogel™ TLD-102 de Cabot, que tienen un tratamiento superficial hidrófobo, se impregnan con HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano). El intervalo de tamaño de partícula es de 0,01 a 1,2 mm. La porosidad es aproximadamente 90 % y el tamaño de poro es aproximadamente 20 nm. El área superficial de las partículas es 600-800 m²/g. Se mezclan 1,6 partes de partículas de aerogel y 35 partes de HFC-245fa agitándolas lentamente en un recipiente abierto a temperatura ambiente. El HFC-245fa penetra en los poros de las partículas de aerogel en unos pocos segundos para producir una mezcla que no tiene burbujas visibles de gas.

Se hace una composición de poliol formulado mezclando los siguientes componentes:

ES 2 570 954 T3

<u>Descripción de Componentes</u>	<u>Partes en Peso</u>
Poliol de poliéter de número de hidroxilo 360 iniciado en glicerina y sacarosa	82,9
Fosfato de trietilo	7,7
Catalizador	0,7
Agua	3,3
Catalizador de trimerización	0,5
Tensioactivo de silicona	1,9

Las espumas rígidas de poliuretano se hacen a partir del polioliol formulado de la siguiente manera general:

5 Todos los componentes (el polioliol formulado, el agente de soplado y el poliisocianato) se llevan a 22 °C. Se mezclan 100 partes de polioliol formulado con un agente de soplado como se indica en la Tabla 1 mostrada a continuación. Se añaden y mezclan 142 partes de un MDI polimérico (índice 110) con la mezcla del agente de soplado/polioliol. El peso total de la mezcla es de 150 gramos. La mezcla se vierte inmediatamente en una caja de madera de 20 X 20 X 20 cm que contiene una bolsa de polietileno. La mezcla reacciona en la bolsa y se eleva libremente bajo su propio peso. El tiempo de gelificación se mide insertando periódicamente un alambre de acero en la masa de espumación y luego retirando el alambre; el tiempo de gelificación es el tiempo en el que se forman cadenas cuando se retira el alambre. 10 La densidad de crecimiento libre se mide después de 24 horas. Lambda se mide después de cualquiera de 24 horas o de 15 días de envejecimiento en condiciones ambientales. Las mediciones de lambda se realizan sobre una muestra de 20 X 20 X 2,5 cm usando un instrumento FOX200 de LaserComp™ operado con una temperatura de la placa caliente de 37,7 °C y una temperatura de la placa fría de 10 °C.

15 Se preparan los Ejemplos de Espuma 1 y 2 usando el aerogel impregnado como agente de soplado. Las Muestras Comparativas A1, A2, B1 y B2 se hacen usando solamente HFC-245fa como agente de soplado.

Los resultados se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedad (unidades)	Número de Ejemplo o Muestra Comparativa					
	A1*	B1*	1	A2*	B2*	2
Agente de soplado	HFC245fa	HFC245fa	Aerogel Impregnado	HFC245fa	HFC245fa	Aerogel Impregnado
PPHP ¹ , HFC-245fa	4,0	8,4	6,36 ²	4,0	8,4	6,36 ²
PPHP, partículas de aerogel	0	0	0,30	0	0	0,30
Tiempo de gelificación, s	145	156	145	122	125	133
Densidad en crecimiento libre, kg/m ³	31,7	29,0	29,4	32,8	28,4	30,6
Lambda, mW/(K·m) (24 horas de envejecimiento)	ND ³	ND	ND	27,0	27,9	25,5
Lambda, mW/(K·m) (15 días de envejecimiento)	33,2	32,6	29,8	ND	ND	ND

¹PPHP son partes en peso por 100 partes en peso de la composición de polioliol formulado. ²En los Ejemplos 1 y 2, el HFC-245f se impregna en las partículas de aerogel según la invención. ³ND = no determinado.

5 Los datos del Ejemplo muestran cómo las partículas de aerogel impregnadas funcionan como agentes de soplado eficaces en este sistema. Las cantidades de HFC-245fa usadas en los Ejemplos 1 y 2 son intermedias a las cantidades usadas en los respectivos controles (A1/B1 y A2/B2, respectivamente), y las densidades en crecimiento libre de los Ejemplos 1 y 2 también son intermedias a las de los respectivos controles. Las densidades en crecimiento libre son consistentes con la expansión completa del HFC-245fa impregnado como los Ejemplos 1 y 2 curados. Sin embargo, los valores de lambda de los Ejemplos 1 y 2 son cada uno significativamente más bajos que el de los controles. No se espera este resultado. Esto indica que los poros de las partículas de aerogel se han llenado con gas durante el proceso de expansión de la espuma, lo que permite a las partículas de aerogel contribuir eficazmente a la capacidad de aislamiento térmico de la espuma.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de una espuma de material compuesto, que comprende:
- a) impregnar partículas de aerogel poroso con un líquido volátil; y luego
 - b) formar una espuma de polímero orgánico en presencia de las partículas de aerogel poroso impregnadas mientras se volatiliza el líquido volátil impregnado en las partículas de aerogel poroso, para formar una espuma de material compuesto con las partículas de aerogel embebidas en una matriz de polímero orgánico.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la espuma de polímero orgánico se forma en un proceso de extrusión o en un proceso de espumación reactiva.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el aerogel tiene una densidad de aproximadamente 30 a 180 kg/m³, una porosidad de al menos 90 % y un área superficial de 700 a 1.000 m²/g.
4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en donde el aerogel es un aerogel de sílice.
5. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde el líquido volátil es un hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidrocloreofluorcarburo, éter de dialquilo, éster de alquilo o una mezcla de dos o más de los mismos.
6. Un procedimiento para la fabricación de una espuma de material compuesto de poliuretano y/o de poliisocianurato, que comprende:
- a) impregnar partículas de aerogel poroso con un líquido volátil y luego
 - b) formar una mezcla que contiene las partículas de aerogel impregnadas y (1) al menos un compuesto de poliisocianato orgánico o (2) una mezcla de al menos un poliisocianato orgánico y al menos un material reactivo con isocianato con dos o más grupos reactivos con isocianato, y curar la mezcla mientras se volatiliza el líquido volátil para formar una espuma de material compuesto que contiene las partículas de aerogel poroso embebidas en una matriz de una espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el aerogel tiene una densidad de aproximadamente 30 a 180 kg/m³, una porosidad de al menos 90 % y un área superficial de 700 a 1.000 m²/g.
8. El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde el aerogel es un aerogel de sílice.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde el líquido volátil es un hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidrocloreofluorcarburo, éter de dialquilo, éster de alquilo o una mezcla de dos o más de los mismos.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde la espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato es una espuma rígida.
11. El proceso de la reivindicación 10, en donde la espuma tiene una densidad de 20 a 80 kg/m³.
12. El proceso de la reivindicación 10 u 11, en donde la espuma tiene un valor lambda de menos de 30 mW/(K·m) después de 15 días de envejecimiento.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-12, en donde la espuma de poliuretano y/o de poliisocianurato es una espuma flexible.
14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-13, en donde las partículas de aerogel impregnadas se dispersan en un material reactivo con isocianato antes de poner en contacto el material reactivo con isocianato con el poliisocianato orgánico.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6-13, en donde las partículas de aerogel impregnadas se dispersan en el poliisocianato orgánico, y la dispersión resultante se mezcla luego con al menos un material reactivo con isocianato y se cura.