

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 912**

51 Int. Cl.:

**C09K 21/14** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2013 PCT/EP2013/068667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040968**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2013 E 13759527 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2895538**

54 Título: **Espuma de melamina-formaldehído con material de relleno inorgánico con alta densidad**

30 Prioridad:

**12.09.2012 EP 12184087**

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

**05.07.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**STEINKE, TOBIAS, HEINZ y  
FINK, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 621 912 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**

Espuma de melamina-formaldehído con material de relleno inorgánico con alta densidad

La presente invención se relaciona con espumas de melamina-formaldehído, procedimientos para su producción, así como su empleo.

5 Gracias a la WO 2012/059493 se conoce la espumación de resinas de melamina con materiales de relleno inorgánicos. Las espumas de melamina-formaldehído se caracterizan porque contienen del 80 al 98 % en peso de un material de relleno inorgánico, refiriéndose los % en peso al peso total de preconcentrado de melamina-formaldehído usado para producir espuma y material de relleno inorgánico. Como materiales inorgánicos se describen cuarzo, olivino, basalto, esferas de vidrio, fibras de vidrio, esferas cerámicas, minerales arcillosos, sulfatos, carbonatos, tierra de diatomeas, silicatos, ácido silícico coloidal o sus mezclas. Habitualmente, estos materiales de relleno inorgánicos están finamente divididos, es decir, tienen un tamaño de partícula < 50 mm. Además, presentan generalmente una forma y morfología superficial irregulares.

10 Gracias a la EP-A-1 146 070 se conoce la impregnación de espumas de melamina-formaldehído con una sal de amonio y gracias a la WO-A-2007/23118 se conoce la impregnación con silicato sódico para la mejora de las propiedades contra-incendios de estas espumas. Las espumas obtenidas son sin embargo aún mejorables respecto a sus propiedades mecánicas.

Gracias a la DE-A-10 2007 009127 se conocen espumas reforzadas con fibra a base de resinas de melamina-formaldehído con una proporción de fibra del 0,5 al 50 % en peso. Como material de relleno en forma de fibra se utilizan fibras cortas o largas de vidrio, carbono o resina de melamina.

20 Gracias a la WO-A-2009/021963 se conoce un procedimiento para la producción de una espuma abrasiva a base de un producto de condensación de melamina-formaldehído, que contenga del 0,01 al 50 % en peso de nanopartículas inorgánicas, relativo al peso del correspondiente preconcentrado.

La presente invención se basa por tanto en el objetivo de remediar los inconvenientes indicados anteriormente, particularmente proporcionar espumas de melamina-formaldehído con propiedades mecánicas mejoradas, particularmente respecto a la elasticidad y la resistencia a la compresión, con al mismo tiempo buenas propiedades contra-incendios.

25 La presente invención se relaciona por tanto con una espuma de melamina-formaldehído, que contenga del 80 al 98 % en peso de por lo menos un material de relleno inorgánico, relativo al peso total de preconcentrado de melamina-formaldehído empleado para la producción de espuma y al menos un material de relleno inorgánico, teniendo el, por lo menos un, material de relleno inorgánico una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup> y seleccionándose el, por lo menos un, material de relleno inorgánico del grupo consistente en óxidos, sulfatos, carbonatos y mezclas de estos.

30 La presente invención se relaciona además con un procedimiento para la producción de la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, mezclándose por lo menos un preconcentrado de melamina-formaldehído, opcionalmente al menos un disolvente, opcionalmente por lo menos un ácido, opcionalmente al menos un dispersante, por lo menos un propelente y al menos un material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup>, y espumándose esta mezcla a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del, por lo menos un, propelente, así como con el empleo de la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención en el sector de la construcción, en la construcción de automóviles, naval y ferroviaria, en la construcción de vehículos espaciales o en la industria de la tapicería.

35 La espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención contiene conforme a la invención del 80 al 98 % en peso, preferentemente del 80 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 80 al 90 % en peso, de por lo menos un, por ejemplo de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1 a 3, particularmente 1 o 2, de manera totalmente preferente de un material de relleno inorgánico con una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup>, en cada caso relativo al peso total de preconcentrado de melamina-formaldehído usado para producir espuma y por lo menos un material de relleno inorgánico.

40 El, por lo menos un, material de relleno inorgánico presente conforme a la invención muestra una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de por lo menos 3,5 g/cm<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de al menos 4,0 g/cm<sup>3</sup>. La densidad del material de relleno inorgánico presente conforme a la invención asciende en un modo de operación preferido a como máximo 7 g/cm<sup>3</sup>.

45 El, por lo menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup> se selecciona del grupo constituido por óxidos, por ejemplo, de aluminio, magnesio, zirconio y titanio, sulfatos, por ejemplo, sulfato de bario, carbonatos, por ejemplo, de bario, o mezclas de dos o más de los materiales indicados.

El, al menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> se selecciona del grupo consistente en óxidos, sulfatos, carbonatos y mezclas de estos.

5 En un modo de operación preferido, el, por lo menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup> tiene un diámetro medio de partícula (media Z por medio de dispersión de luz, Malvern, difracción de Fraunhofer) de 0,05 mm a 2 mm, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1 mm, de manera totalmente preferente de 0,1 a 0,5 mm, de manera particularmente preferente de 0,2 a 0,4 mm.

10 El, al menos un, material de relleno inorgánico empleado conforme a la invención muestra una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup>. Esta densidad conforme a la invención la obtiene el, al menos un, material de relleno inorgánico conforme a la invención preferentemente haciendo que exista en partículas con los tamaños preferidos citados y contenga por lo menos un ligante.

15 El, al menos un, material de relleno inorgánico empleado conforme a la invención puede tener en general cualquier forma. Un material de relleno inorgánico especialmente preferente, preferentemente con el diámetro medio de partícula antes mencionado, existe en forma de partículas; de manera especialmente preferente asciende en las partículas la relación del eje espacial más largo al más corto de las partículas a de 2:1 a 1:1. Conforme a la invención, se prefieren especialmente los materiales de relleno inorgánicos al menos parcialmente esféricos, es decir en forma de esferas.

La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, existiendo el, por lo menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> al menos parcialmente como partículas esféricas.

20 En un modo de operación especialmente preferente de la presente invención, el, por lo menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup> contiene por lo menos un ligante. El ligante presente preferentemente puede ser por ejemplo un ligante polimérico o inorgánico. El ligante puede estar conforme a la invención mezclado de manera esencialmente homogénea con el, al menos un, material de relleno inorgánico. En otro modo de operación, el ligante puede encontrarse también en una capa sobre el material de relleno inorgánico.  
25 Es también posible, que el ligante conforme a la invención esté mezclado de manera esencialmente homogénea con el, por lo menos un, material de relleno inorgánico y al mismo tiempo exista también en una capa sobre el material de relleno inorgánico.

30 En un modo de operación preferido de la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, el, por lo menos un, ligante se selecciona del grupo consistente en duroplastos, termoplastos, ligantes inorgánicos y mezclas de estos.

La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, seleccionándose el, por lo menos un, ligante del grupo formado por duroplastos, termoplastos, ligantes inorgánicos y mezclas de estos.

35 Un ligante orgánico preferentemente presente existe generalmente en una proporción del 80 al 99 % en peso, preferentemente del 85 al 99 % en peso, de manera especialmente preferente del 90 al 99 % en peso, en cada caso relativo al peso total de ligante polimérico y por lo menos un material de relleno inorgánico.

40 Un ligante inorgánico preferentemente presente existe generalmente en una proporción del 30 al 99 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 95 % en peso, de manera particularmente preferente del 70 al 90 % en peso, en cada caso relativo al peso total de ligante inorgánico y por lo menos un material de relleno inorgánico.

Como ligante polimérico puede emplearse conforme a la invención en general cualquier material polimérico, que sea apropiado para ligar el, por lo menos un, material de relleno inorgánico presente conforme a la invención.

45 Como ligante polimérico sirven particularmente las sustancias duroplásticas, preferentemente seleccionadas del grupo consistente en resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliuretano, resinas de poliéster o resinas epoxídicas y mezclas de estas. Estas son conocidas para el experto. Estas resinas se encuentran por ejemplo en Encyclopedia of Polymer Science y Technology (Wiley) en los siguientes capítulos: a) poliésteres, unsaturated: Edition 3, Vol. 11, 2004, S. 41-64; b) poliuretanes: Edition 3, Vol. 4, 2003, S. 26-72 y c) Epoxy resins: Edition 3, Vol. 9, 2004, S. 678-804. Además, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley) se encuentran los siguientes capítulos: a) poliéster resins, unsaturated: Edition 6, Vol. 28, 2003, pág. 65-74; b) poliuretanes: Edition 6, Vol. 28, 2003, pág. 667-722 y c) Epoxy resins: Edition 6, Vol. 12, 2003, pág. 285-303. Además, se pueden utilizar polímeros amino- o hidroxifuncionalizados, particularmente una amina polivinílica o un alcohol polivinílico.  
50

La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, siendo el, por lo menos un, ligante un duroplasto, seleccionado del grupo constituido por resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas epoxídicas y mezclas de estas.

5 Además es posible emplear sustancias termoplásticas. Materiales termoplásticos apropiados son por ejemplo polietileno, polipropileno, poliéster, policarbonato y poliamida, preferentemente materiales termoplásticos con mala reacción al fuego, como por ejemplo politetrafluoretileno (PTFE), polisulfonas (PESU), polieterimida (PEI) y sulfuro de polietileno (PPS). En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley) se encuentran los siguientes capítulos para los materiales termoplásticos citados: a) polyethylene, Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 393-427; b) polypropylene, Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 428-461; c) polyesters, Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 75-102; d) polycarbonates, Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 55-63; e) polyamides, Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 25-54, f) polymers, High-Temperature Edition 6, Vol. 28, 2003, S. 351-376.

La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, siendo el, por lo menos un, ligante un termoplasto, seleccionado del grupo formado por polietileno, polipropileno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas y mezclas de estos.

15 Asimismo es posible emplear ligantes inorgánicos seleccionados del grupo consistente en fosfatos, silicatos, boratos y mezclas de estos, por ejemplo, silicato de sodio (Woellner GmbH) o dispersiones de dióxido de silicio amorfo (Levasil, H.C. Stark) o combinaciones de estos.

20 La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, seleccionándose el, por lo menos un, ligante inorgánico del grupo constituido por fosfatos, silicatos, boratos y mezclas de estos.

25 El, al menos un, material de relleno inorgánico puede tener, para la mejor unión a la estructura de la espuma, en su superficie también funcionalizaciones químicas. La funcionalización química de las superficies del, por lo menos un, material de relleno inorgánico la conoce fundamentalmente el experto y se describe por ejemplo en la WO2005/103107. Conforme a la invención, los materiales de relleno inorgánicos con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> pueden revestirse por ejemplo por métodos conocidos por el experto. Esto puede realizarse por ejemplo por medio de un dispositivo de rociado en un dispositivo de mezclado, por ejemplo, en un mezclador intensivo, por ejemplo, del Fab. Eirich. De este modo se obtiene un rociado homogéneo de los materiales de relleno. En un modo de operación particular no se deja endurecer completamente el material de revestimiento antes de la introducción en el precondensado de melamina-formaldehído, para elevar la conexión en la espuma.

30 El, por lo menos un, material de relleno inorgánico empleado conforme a la invención con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> se puede generar de diversas formas conocidas para el experto.

35 Procedimientos típicos para la generación de los materiales de relleno inorgánicos preferidos conforme a la invención, particularmente como granulados sueltos libres de polvo de materiales pulverulentos, son conocidos para el experto, véanse por ejemplo a) Heinze, G., Manual de la técnica de aglomeración, Weinheim 2000; b) Pietsch, W. B., Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment, Weinheim 2002, c) Serno, P., Kleinebudde, P., Knop, K., Granulación: Bases, Procedimientos, Formulaciones, Aulendorf 2006, d) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley), Fertilizers, 4. Granulación, 5ª Edition, Vol. A10, 1987, pág. 374-388.

Fundamentalmente puede subdividirse la granulación en dos procedimientos: a) granulación seca y b) granulación húmeda.

40 En el procedimiento seco se transforman sólidos pulverulentos bajo la influencia de la presión y/o temperatura en granulados. Esto puede realizarse discontinuamente, por ejemplo, en molde en una compresión en tabletas para dar pellets (compresión directa). En función de las propiedades de la sustancia son necesarios aún otros auxiliares. La ampliación de grano de un material a granel finamente disperso por medio de compactadores de rodillos (laminación en sentido contrario) es un ejemplo para un procedimiento continuo. Mediante el proceso de compresión se origina un aglomerado plano en forma de tableta. La compactación en cooperación con los procesos de trituración conectados posteriormente representa el procedimiento de granulación por compactación.

45 Por otra parte se pueden fabricar materiales de relleno inorgánicos apropiados conforme a la invención por medio de granulación húmeda. Además, se rocían ligantes líquidos sobre los sólidos pulverulentos. La granulación puede realizarse por ejemplo por medio de procedimientos de lecho fluidificado de rodadura y mezcla.

50 El principio de la capa fluidizada se basa en atravesar un lecho sólido en forma de polvo con un gas, hasta que forme, tras superar la fuerza de gravedad de las partículas individuales, un lecho fluidizado, que se comporte de manera análoga a un fluido. A través de boquillas de rociado se mojan las partículas fluidizadas con un ligante, preferentemente con uno de los ligantes antes citados, de manera especialmente preferente con un ligante

duroplástico y/o inorgánico. Tras el rociado del líquido ligante, las partículas se adhieren para dar el tamaño de aglomerado deseado. Se rocían fluidos, fusiones o suspensiones, véase entre otros H. Uhlemann, L. Mörl, Granulación por rociado en lecho fluidizado, Berlín 2000, pág. 69 a 125.

5 La producción de los materiales de relleno inorgánicos apropiados conforme a la invención puede realizarse además también mediante extrusión de fusiones poliméricas, preferentemente de los ligantes poliméricos arriba indicados, de manera especialmente preferente de ligante termoplástico, con los correspondientes materiales inorgánicos y posterior granulación, particularmente granulación sumergida (UWG). La UWG sucede por ejemplo con cabezales de cuchillas rotatorios sobre discos metálicos duros. En los discos se efectúan preferentemente orificios, que determinan el tamaño básico. La regulación fina de la forma, del peso y otros parámetros se puede controlar desde fuera mediante el número de revoluciones, trasiego de material y temperaturas en este sistema, véase también 10 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley) Plastics Processing, 1. Processing of Thermoplastics 6ª Edición, Vol. 27, págs. 450 a 486.

15 La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, obteniéndose el, por lo menos un, material de relleno inorgánico por medio de procedimientos de granulación, por ejemplo, granulación seca o húmeda, y/o procedimientos de extrusión.

20 La espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención es generalmente una estructura de espuma de celdilla abierta, que contiene un gran número de trabillas tridimensionalmente ramificadas unidas, y en las que el, al menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> se embebe preferentemente al menos parcialmente en la estructura porosa. El tamaño de partícula del, por lo menos un, material de relleno inorgánico corresponde conforme a la invención preferentemente al diámetro medio de poro de la estructura espumosa (valor d<sub>50</sub>, promedio en número, determinado por medio de microscopía luminosa o electrónica en cooperación con análisis de imagen). En el marco de la presente invención significa "al menos parcialmente" al menos un 60%, preferentemente al menos un 70%, de manera especialmente preferente al menos un 80%, de manera totalmente preferentemente al menos un 90%.

25 La presente invención se relaciona por tanto preferentemente con la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención, embebiéndose el, al menos un, material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> al menos parcialmente en la estructura del poro.

30 El, por lo menos un, material de relleno inorgánico puede estar integrado en este modo de operación preferente de manera ideal en la estructura porosa de la espuma de celdilla abierta y fijarse desde todos los lados de la estructura de poro. Una estructura conforme a la invención tal puede mediante posterior impregnación de la espuma con materiales de relleno inorgánicos no producirse conforme al estado actual de la técnica, pues para ello el tamaño de partícula de los materiales de relleno inorgánicos tiene que seleccionarse siempre de forma que el tamaño de partícula sea menor que el tamaño de poro de la espuma, para garantizar una distribución en toda la espuma.

35 El precondensado de melamina-formaldehído empleado para la producción de la espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención muestra generalmente una razón molar de formaldehído a melamina de 5:1 a 1,3:1, preferentemente de 3,5:1 a 1,5:1.

40 El producto de condensación de melamina-formaldehído puede contener, además de melamina, también del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 30 % en peso, particularmente del 0 al 20 % en peso, opcionalmente relativo a la suma de melamina y opcionalmente otros formadores de duroplastos, de otros formadores de duroplastos. Los formadores de duroplastos presentes por adición se seleccionan por ejemplo del grupo consistente en melamina alquil- y aril-sustituída, urea, uretanos, amidas de ácidos carboxílicos, dicianidamidas, guanidina, sulfurilamidas, amidas de ácido sulfónico, aminas alifáticas, glicoles, fenoles, derivados y mezclas de estos.

45 El producto de condensación de melamina-formaldehído puede contener, además de formaldehído, también del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 30 % en peso, particularmente del 0 al 20 % en peso, opcionalmente relativo a la suma de formaldehído y opcionalmente otros aldehídos, de otros aldehídos condensados. Los aldehídos además presentes se seleccionan por ejemplo del grupo consistente en acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, ftalaldehído, tereftaldehído y mezclas de estos. Otros detalles sobre los productos de condensación de melamina-formaldehído se encuentran en Houben-Weil, métodos de la química orgánica, vol. 14/2, 1963, pág. 319 a 402.

50 Conforme a la invención se usan preferentemente precondensados de melamina-formaldehído no modificados.

5 Las espumas de melamina-formaldehído conformes a la invención se pueden elaborar por ejemplo mediante mezclado de por lo menos un precondensado de melamina-formaldehído, opcionalmente al menos un disolvente, opcionalmente por lo menos un ácido, opcionalmente al menos un dispersante, por lo menos un propelente y al menos un material de relleno inorgánico conforme a la invención, y espumación de esta mezcla a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del, al menos un, propelente.

10 La presente invención se relaciona por tanto también con un procedimiento para la producción de una espuma de melamina-formaldehído, mezclándose por lo menos un precondensado de melamina-formaldehído, opcionalmente al menos un disolvente, opcionalmente por lo menos un ácido, opcionalmente al menos un dispersante, por lo menos un propelente y al menos un material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup>, y espumándose esta mezcla a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del, al menos un, propelente.

15 Como precondensados de melamina-formaldehído sirven los precondensados expresamente elaborados, véanse los documentos panorámicos: a) W. Woebcken, Manual del plástico 10. Duroplastos, München, Wien 1988, b) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3<sup>a</sup> Ed., Vol.1, Capt. Amino Resins, págs. 340 a 370, 2003 c) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>a</sup> Ed., Vol. 2, Capt. Amino Resins, pág. 537 a 565. Weinheim 2003, o comerciales de ambos componentes, melamina y formaldehído. Los precondensados de melamina-formaldehído presentan generalmente una razón molar de formaldehído a melamina de 5: 1 a 1,3: 1, preferentemente de 3,5: 1 a 1,5: 1.

Una variante procedimental preferente para la producción de la espuma conforme a la invención comprende las etapas:

20 (1) Producción de una suspensión que contiene un precondensado de melamina-formaldehído de la espuma a producir, por lo menos un material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup> y opcionalmente otros componentes adicionales,

(2) Espumación del precondensado mediante calentamiento de la suspensión del paso (1) a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del propelente, y

25 (3) Secado de la espuma obtenida en el paso (2).

Los pasos procedimentales individuales y las diversas posibilidades de variación se desarrollan a continuación a fondo.

30 En la producción del precondensado de melamina-formaldehído se pueden añadir alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol o butanol, para obtener condensados parcialmente o completamente eterificados. Mediante la formación de los grupos éter se puede influir en la solubilidad del precondensado de melamina-formaldehído y en las propiedades mecánicas del material completamente endurecido.

Opcionalmente se usan en el paso (1) como otros componentes adicionales dispersantes y/o emulgentes. Como dispersante y/o emulgente se pueden emplear tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, así como mezclas de estos.

35 Tensoactivos aniónicos apropiados son por ejemplo sulfonatos de óxido de difenileno, sulfonatos de alcano- y alquilbenzol, sulfonatos de alquilnaftalina, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquiléter, sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter, éster de ácido  $\alpha$ -sulfograso, sulfonatos de acilaminoalcano, acilisotionatos, carboxilatos de alquiléter, N-acilsarcosinatos, fosfatos de alquilo y alquiléter.

40 Como emulgentes catiónicos se pueden utilizar por ejemplo sales de alquiltriamonio, de alquilbencildimetilamonio y de alquilpiridinio.

Como tensoactivos no-iónicos se pueden emplear éteres poliglicólicos de alquilfenol, de alcohol graso y de ácido graso, alcanolamidas de ácido graso, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, aminóxidos, éster glicérico de ácido graso, éster de sorbitán y alquilpoliglicósidos.

45 Los dispersantes y/o emulgentes se pueden usar en concentraciones del 0,2 al 5 % en peso, relativo al precondensado de melamina-formaldehído.

Los dispersantes y/o emulgentes y/o coloides protectores se pueden aplicar en principio en cualquier momento a la dispersión bruta, pueden también existir ya en el disolvente.

En principio, en el procedimiento conforme a la invención se pueden usar propelentes tanto físicos como también químicos, véase Encyclopedía of Polymer Science and Technology, Vol. I, 3ª Ed., Capt. Additives, págs. 203 a 218, 2003. Además, la proporción del propelente en la mezcla depende normalmente de la densidad deseada de la espuma.

5 Como propelente físico sirven por ejemplo los hidrocarburos, como pentano, hexano, hidrocarburos halogenados, particularmente clorados y/o fluorados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetano, flúor-cloro-hidrocarburos, flúor-cloro-hidrocarburos parcialmente halogenados (HFCKW), alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, o iso-propanol, éteres, cetonas y ésteres, por ejemplo metiléster y etiléster del ácido fórmico o acético, en forma líquida o aire, nitrógeno y dióxido de carbono como gases.

10 Como propelente químico sirven por ejemplo los isocianatos mezclados con agua, liberándose como propelente efectivo dióxido de carbono. Además, son apropiados los carbonatos y bicarbonatos mezclados con ácidos, que generan asimismo dióxido de carbono. También son apropiados los azocompuestos, por ejemplo, azodicarbonamida.

15 En un modo de operación preferido de la invención, la mezcla contiene por añadidura al menos un propelente. Este propelente existe en la mezcla en una proporción de preferentemente el 0,5 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 40 % en peso, de manera totalmente preferente del 1,5 al 30 % en peso, relativo al precondensado de melamina-formaldehído. Se añade preferentemente un propelente físico con un punto de ebullición entre 0 y 80°C.

20 Como endurecedor se pueden usar compuestos ácidos, que catalicen la condensación ulterior de la resina de melamina. La proporción de este endurecedor asciende generalmente a del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente al 0,05 y 5 % en peso, opcionalmente relativo al precondensado. Compuestos ácidos apropiados son los ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo, seleccionados del grupo consistente en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácidos toluolsulfónicos, ácidos amidosulfónicos, anhídridos ácidos y mezclas de estos.

25 En otro modo de operación, la mezcla contiene además del precondensado de melamina-formaldehído de la espuma a producir y el, por lo menos un, material de relleno inorgánico, también un emulgente, así como opcionalmente un endurecedor y un propelente.

30 En otro modo de operación, la mezcla está libre de otros aditivos. Para ciertos fines puede ser sin embargo favorable añadir del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, relativo al precondensado de melamina-formaldehído, de aditivos corrientes, diferentes de los materiales de relleno inorgánicos, como colorantes, sustancias ignífugas, estabilizadores UV, agentes para la reducción de la toxicidad de los gases de combustión o para el fomento de la carbonización, fragancias, aclarantes ópticos o pigmentos. Estos aditivos se distribuyen preferentemente de manera homogénea en la espuma.

35 Como pigmentos se pueden emplear por ejemplo los pigmentos orgánicos usuales. Estos pigmentos se pueden mezclar anteriormente con el, por lo menos un, material de relleno inorgánico.

Para una buena protección contra-incendios, la proporción de otros componentes orgánicos además de la resina de melamina-formaldehído en la espuma debería ser lo más pequeña posible. Conforme a la invención se prefieren las espumas, en las que la proporción de otros componentes orgánicos sea tan pequeña, que superen el ensayo contra-incendios A2 según la DIN EN 13501-1.

40 En el siguiente paso (2) del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo la espumación del precondensado generalmente mediante calentamiento de la suspensión del precondensado de melamina-formaldehído y del, por lo menos un, material de relleno inorgánico, para obtener una espuma, que contenga al menos un material de relleno inorgánico con una densidad de por lo menos 3 g/cm<sup>3</sup>. A tal efecto se calienta la suspensión generalmente a una temperatura superior al punto de ebullición del propelente utilizado y se espuma en un molde cerrado.

45 Preferentemente puede realizarse el aporte de energía mediante radiación electromagnética, por ejemplo, mediante irradiación de alta frecuencia con de 5 a 400 kW, preferentemente de 5 a 200 kW, de manera especialmente preferente de 9 a 120 kW por kilogramo de la mezcla empleada en un rango de frecuencia de 0,2 a 100 GHz, preferentemente de 0,5 a 10 GHz. Como fuente de radiación para la radiación dieléctrica son apropiados los magnetrones, pudiendo radiarse con uno o varios magnetrones simultáneamente.

50 Las espumas elaboradas se secan finalmente, eliminándose el agua y propelente remanentes en la espuma.

También puede realizarse un post-tratamiento para la hidrofobización de la espuma. Preferentemente se usan en este contexto agentes hidrófobos de recubrimiento, que tengan una alta estabilidad de temperatura y una baja inflamabilidad, por ejemplo, siliconas, siliconatos o compuestos fluorados.

5 En el procedimiento descrito se producen preferentemente bloques y/o placas de espuma, que pueden recortarse en formas cualesquiera.

Los bloques y/o placas de espuma se pueden termocomprimir opcionalmente en otro paso procedimental. La termocompresión como tal es conocida por el experto y se describe por ejemplo en la WO 2007/031944, EP-A 451 535, EP-A 111 860 y US-B 6,608,118. Mediante la termocompresión puede lograrse a menudo una fijación aún mejor de los materiales de relleno inorgánicos a la estructura de la espuma de celdilla abierta.

10 La densidad de la espuma conforme a la invención asciende generalmente a de 3 a 100 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 10 a 100 kg/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de 15 a 80 kg/m<sup>3</sup>, de manera muy especialmente preferente de 25 a 75 kg/m<sup>3</sup>.

15 La espuma conforme a la invención, preferentemente obtenible por el procedimiento conforme a la invención, tiene preferentemente una estructura de celda abierta con un carácter abierto de las celdillas, medido según la DIN ISO 4590, de más del 50%, particularmente más del 80%.

El diámetro medio de poro se encuentra preferentemente en el rango de 50 a 1.000 mm, particularmente en el rango de 100 a 500 mm (Valor d<sub>50</sub>, promedio en número, determinado por medio de microscopía luminosa o electrónica en cooperación con análisis de imagen).

20 La espuma conforme a la invención es preferentemente elástica. Las espumas de melamina-formaldehído con altas proporciones inorgánicas del 80 al 98% en peso satisfacen en general el ensayo contra-incendios A2 conforme a la DIN EN 13501-1.

25 La espuma obtenible según el procedimiento conforme a la invención puede emplearse de numerosas maneras para el aislamiento térmico y acústico en el sector de la construcción y en la construcción de automóviles, naval y ferroviaria, la construcción de naves espaciales o en la industria de la tapicería, por ejemplo para el aislamiento térmico en la construcción de viviendas o como material insonorizante, por ejemplo, en automóviles, aviones, trenes, barcos, etc. en compartimentos de pasajeros o en el compartimento del motor o para el tapizado de asientos y superficies de reposo así como para respaldos y reposabrazos.

30 La presente invención se relaciona por tanto también con el empleo de una espuma de melamina-formaldehído conforme a la invención en el sector de la construcción, en la construcción de automóviles, naval y ferroviaria, en la construcción de vehículos espaciales o en la industria de la tapicería.

35 Preferentemente se hallan campos de aplicación en ámbitos, que requieran una alta estabilidad de temperatura y baja inflamabilidad, por ejemplo, en (quemadores industriales de gas con combustión en medio poroso. Apropiado es el material también para el aislamiento en el entorno de fuerte radiación, que desintegra los materiales orgánicos a largo plazo, por ejemplo, en centrales nucleares. Además, el material puede utilizarse también como "esponja", en la industria de limpieza para la limpieza de superficies, por ejemplo, en forma de esponjas o impregnado con productos de limpieza de todo tipo.

40 Para determinados ámbitos de aplicación puede ser favorable, dotar a la superficie de las espumas conformes a la invención de una plastificación o laminado fundamentalmente conocidos por el experto. Estas plastificaciones o laminados pueden realizarse por ejemplo bajo gran conservación de las propiedades acústicas con los llamados sistemas "abiertos", como por ejemplo placas perforadas, o sin embargo también con sistemas "cerrados", por ejemplo, películas o placas de plástico, metal o madera.

Las espumas conformes a la invención presentan una combinación mejorada de propiedades ignífugas y propiedades mecánicas.

#### **Ejemplos:**

45 Normas y procedimientos de medición empleados:

DIN EN 13501-1 – Clasificación de los productos de construcción y tipos de construcción por su reacción al fuego:

Esta norma europea establece los procedimientos para la clasificación de la reacción al fuego de los productos de construcción incluyendo los productos dentro de los componentes. Un producto de construcción, previsto para la

clase A2, se tiene que ensayar o bien según la EN ISO 1182 o la EN ISO 1716. Por añadidura, todos los productos de construcción previstos para la clase A2 tienen que ensayarse según la EN 13823.

EN ISO 1716 - Métodos de ensayo para el calor de combustión:

- 5 Este método de ensayo determina la liberación de calor máxima potencial de un producto de construcción en caso de combustión total, sin consideración de su uso práctico. El método de ensayo es relevante para las clases A1 y A2. El método de ensayo posibilita tanto la determinación del valor energético como también la determinación del valor calorífico.

EN ISO 1182 - Ensayo de incombustibilidad:

- 10 Este ensayo diagnostica, qué productos de construcción no producen ninguna contribución o ninguna significativa a un incendio, sin consideración de su uso práctico. El método de ensayo es relevante para las clases A1 y A2.

EN 13823 - Método de ensayo para SBI (Single Burning Item):

- 15 Este método de ensayo evalúa la contribución potencial de un producto de construcción a un incendio en desarrollo en una situación de incendio, que simule un objeto ardiendo individual (Single Burning Item, SBI) en una esquina de una habitación cerca de ese producto de construcción. El método de ensayo es relevante para las clases A2, B, C y D.

La clase de fuego A2 en los siguientes ejemplos (comparativos) se determinó conforme a la EN ISO 1716 y la EN 13823.

Propiedades mecánicas, elasticidad:

- 20 Todas las mediciones de presión de sello para la apreciación de la bondad mecánica de las espumas de melamina-formaldehído se efectuaron según la US-A-4 666 948. A tal efecto se presionó un émbolo cilíndrico con un diámetro de 8 mm y una altura de 10 cm en una muestra cilíndrica con el diámetro de 11 cm y una altura de 5 cm en la dirección de espumación en un ángulo de 90° hasta que la muestra se rompió. La fuerza de rotura [N], denominada en adelante también valor de presión de sello, da información sobre la bondad de la espuma.

### Ejemplo comparativo A

- 25 Producción de una espuma de melamina-formaldehído sin material de relleno según la WO-A-2009/021963:

- 30 75 partes en peso de un precondensado de melamina-formaldehído desecado con pulverizador (razón molar 1:3) se disolvieron en 25 partes en peso de agua, se añadieron un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato sódico de C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alquilo, un 38 % en peso de pentano, refiriéndose los % en peso opcionalmente al precondensado, a continuación se agitó y después se espumó en un molde de polipropileno (para espumar) mediante irradiación de energía de microondas. Tras la espumación se secó 30 minutos.

La espuma de melamina-formaldehído tiene una densidad de 3,5 g/l y un valor de presión de sello de 19,7 N. La espuma no cumple los requisitos de la clase de fuego A2 según la DIN EN 13501-1.

### Ejemplo comparativo B

- 35 Producción de una espuma de melamina-formaldehído con 77,5 % en peso, relativo al peso total de precondensado de melamina-formaldehído usado para producir espuma y material de relleno inorgánico, sulfato de bario finamente dividido con una densidad de 4,5 g/cm<sup>3</sup> como material de relleno:

- 40 75 partes en peso de un precondensado de melamina-formaldehído desecado con pulverizador (razón molar 1:3) se disolvieron en 25 partes en peso de agua, un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato sódico de C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alquilo, un 38 % en peso de pentano, refiriéndose los % en peso opcionalmente al precondensado, y se añaden 258 partes en peso de sulfato de bario (Type Blanc Fixe F distribución de tamaños de partícula ("TGV") en el rango de 0,001 a 0,045 mm, diámetro medio de partícula 0,020 mm, Sachtleben Chemie GmbH), a continuación se agitó y después se espumó en un molde de polipropileno (para espumar) mediante irradiación de energía de microondas. Tras la espumación se secó 30 minutos.

- 45 La espuma de melamina-formaldehído seca tiene una densidad de 18 g/l y un valor de presión de sello de 5,8 N. La espuma no cumple los requisitos de la clase de fuego A2 según la DIN EN 13501-1.

**Ejemplo C**

Producción de una espuma de melamina-formaldehído con un 80,0 % en peso, relativo al peso total de precondensado de melamina-formaldehído usado para producir espuma y material de relleno inorgánico, sulfato de bario finamente dividido con una densidad de 4,5 g/cm<sup>3</sup> como material de relleno:

- 5 75 partes en peso de un precondensado de melamina-formaldehído desecado con pulverizador (razón molar 1:3) se disolvieron en 25 partes en peso de agua, un 3 % en peso de ácido fórmico, un 2 % en peso de un sulfato sódico de C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alquilo, un 38 % en peso de pentano, refiriéndose los % en peso opcionalmente al precondensado, y se añaden 300 partes en peso de sulfato de bario (Type Blanc Fixe F distribución de tamaños de partícula ("TGV") en el
- 10 rango de 0,001 a 0,045 mm, diámetro medio de partícula 0,020 mm, Sachtleben Chemie GmbH), a continuación se agitó y después se espumó en un molde de polipropileno (para espumar) mediante irradiación de energía de microondas. Tras la espumación se secó 30 minutos.

La espuma de melamina-formaldehído seca tiene una densidad de 25 g/l y un valor de presión de sello de 4,2 N. La espuma cumple los requisitos de la clase de fuego A2 según la DIN EN 13501-1.

**Ejemplo 1 (conforme a la invención)**

- 15 Producción de una espuma de melamina-formaldehído con un 80,0 % en peso, relativo al peso total de precondensado de melamina-formaldehído usado para producir espuma y material de relleno inorgánico, sulfato de bario/precondensado de melamina-formaldehído como material de relleno inorgánico con una densidad de 4,2 g/cm<sup>3</sup>.

- 20 Un 90 % en peso de sulfato de bario (Type Blanc Fixe F, Sachtleben Chemie) se produjo con un 10 % en peso de un precondensado de melamina-formaldehído desecado con pulverizador (razón molar 1:3) por medio de aglomeración en el procedimiento de lecho fluidificado. Los experimentos de granulación se realizaron con una instalación de granulación por aspersión en capa fluidizada con un diámetro de 230 mm. La inyección del ligante se efectuó desde arriba en un lecho plano (aprox. 10 - 40 mm de altura de lecho). Se obtuvieron granulados de sulfato de bario con un tamaño de 0,050 - 0,350 mm (diámetro medio de partícula 0,200 mm).

- 25 La ejecución del ejemplo se realizó de manera análoga al ejemplo C. Sin embargo, se emplearon 300 partes en peso de granulados de sulfato de bario/precondensado de melamina-formaldehído (diámetro medio de partícula 0,200 mm).

La espuma de melamina-formaldehído tiene una densidad de 26 g/l y un valor de presión de sello de 21,1 N. La espuma cumple los requisitos de la clase de fuego A2 según la DIN EN 13501-1.

30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Espuma de melamina-formaldehído, que contiene del 80 al 98 % en peso de por lo menos un material de relleno inorgánico, relativo al peso total del precondensado de melamina-formaldehído empleado para la producción de espuma y por lo menos un material de relleno inorgánico, caracterizada porque el, por lo menos un, material de relleno inorgánico presenta una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup>, y el, por lo menos un, material de relleno inorgánico se selecciona del grupo consistente en óxidos, sulfatos, carbonatos y mezclas de estos.
- 10 2. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 1, caracterizada porque el, al menos un, material de relleno inorgánico tiene un diámetro- medio de partícula (media Z por medio de dispersión de luz, Malvern, difracción de Fraunhofer) de 0,05 a 2 mm, preferentemente de 0,1 a 1 mm, de manera especialmente preferente de 0,2 a 0,4 mm.
3. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el, al menos un, material de relleno inorgánico contiene por lo menos un ligante.
4. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 3, caracterizada porque el, por lo menos un, ligante se selecciona del grupo constituido por duroplastos, termoplastos, ligantes inorgánicos y mezclas de estos.
- 15 5. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 4, caracterizada porque el, al menos un, ligante es un duroplasto seleccionado del grupo consistente en resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas epoxídicas y mezclas de estos.
- 20 6. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 4, caracterizado porque el, al menos un, ligante es un termoplasto seleccionado del grupo consistente en polietileno, polipropileno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas y mezclas de los mismos.
7. Espuma de melamina-formaldehído según la reivindicación 4, caracterizada porque el, al menos un, ligante es un ligante inorgánico seleccionado del grupo consistente en fosfatos, silicatos, boratos y mezclas de los mismos.
8. Espuma de melamina-formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el, por lo menos un, material de relleno inorgánico existe al menos parcialmente como partículas esféricas.
- 25 9. Espuma de melamina-formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el, por lo menos un, material de relleno inorgánico se embebe al menos parcialmente en los poros de la espuma de melamina-formaldehído.
- 30 10. Espuma de melamina-formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el, por lo menos un, material de relleno inorgánico se obtiene por medio de procedimientos de granulación y/o procesos de extrusión.
- 35 11. Procedimiento para la producción de una espuma de melamina-formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se mezclan al menos un precondensado de melamina-formaldehído, opcionalmente por lo menos un disolvente, opcionalmente al menos un ácido, opcionalmente por lo menos un dispersante, al menos un propelente y por lo menos un material de relleno inorgánico con una densidad de al menos 3 g/cm<sup>3</sup>, y esta mezcla se espuma a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del, por lo menos un, propelente.
12. Empleo de una espuma de melamina-formaldehído según una de las reivindicaciones 1 a 10 en el sector de la construcción, en la construcción de automóviles, naval y ferroviaria, en la construcción de vehículos espaciales o en la industria de la tapicería.