

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 363**

51 Int. Cl.:

F16L 59/00 (2006.01)
C01B 32/00 (2007.01)
E04B 1/74 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/EP2013/070659**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15049008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13771518 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3052851**

54 Título: **Material de carbono de microdominio para aislamiento térmico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2017

73 Titular/es:
**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)
Hahnstrasse 49
60528 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:
CADEK, MARTIN

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 642 363 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

Material de carbono de microdominio para aislamiento térmico

- 5 El presente documento se refiere al uso de un material de carbono microestructurado en partículas en aplicaciones de aislamiento térmico, preferentemente como una carga atérmica.

10 El aislamiento térmico para ahorrar energía ha alcanzado gran importancia en el contexto del deseo de un desarrollo sostenible y del aumento del coste de la energía. El aislamiento térmico está adquiriendo cada vez mayor importancia a la luz de los crecientes precios de la energía, los recursos cada vez más escasos, el deseo de reducir las emisiones de CO₂, la necesidad de una reducción sostenible de la demanda de energía y también los requisitos cada vez más exigentes que la protección contra el calor y el frío tendrá que cumplir en el futuro. Estos requisitos cada vez más exigentes para optimizar el aislamiento térmico se aplican por igual en edificios, por ejemplo en edificios nuevos o en edificios existentes, y al aislamiento térmico en los sectores móvil, logístico y estacionario.

15 Los materiales de construcción como el acero, el hormigón, la mampostería y el vidrio, así como la roca natural, son conductores térmicos relativamente buenos, de modo que las paredes exteriores de los edificios hechas de estos materiales, desprenden calor muy rápidamente desde el interior hacia el exterior en tiempo frío. Por lo tanto, el desarrollo tiene por objetivo, en primer lugar, mejorar las propiedades aislantes aumentando la porosidad de estos materiales de construcción como en el caso de, por ejemplo, el hormigón y la mampostería, y en segundo lugar, revestir las paredes exteriores con materiales de aislamiento térmico. Los materiales de aislamiento térmico que se utilizan principalmente en la actualidad son materiales que tienen una baja conductividad térmica. Los materiales utilizados incluyen tanto materiales de aislamiento orgánicos como materiales de aislamiento inorgánicos, por ejemplo plásticos espumados tales como poliestireno y poliuretano; materiales de fibra de madera tales como lana de madera y corcho; fibras vegetales o animales tales como cáñamo, lino, lana; lana mineral y de vidrio, vidrio espumado en forma de placa; placas de silicato de calcio y placas de cartón-yeso. Estos materiales de aislamiento térmico se usan principalmente en forma de tableros y molduras de espuma o prensados, solos o en combinación con otros. Otra forma eficaz de proporcionar aislamiento térmico es el uso de paneles de aislamiento al vacío (VIP por sus siglas en inglés vacuum insulated panel) que se basan en el principio de aislamiento al vacío. Estos VIP comprenden un material de núcleo poroso para soportar el vacío y rodeado por un material de cobertura altamente estanco a los gases. Los materiales que pueden emplearse para el núcleo incluyen espumas de polímero de celda abierta, materiales de microfibras, sílice pirógena y perlita.

35 La capacidad de aislamiento de cada uno de los materiales mencionados anteriormente y las combinaciones de vacío/material, respectivamente, puede mejorarse adicionalmente añadiendo un material atérmano capaz de interactuar con la radiación infrarroja y reducir así la transmisión infrarroja. Por ejemplo, los materiales atérmanos pueden utilizarse como relleno en espumas poliméricas termoaislantes y en paneles de aislamiento al vacío. Los polímeros termoplásticos expandibles y entre ellos, en particular, el poliestireno expandible (EPS por sus siglas en inglés expandable polystyrene), son materiales aislantes convencionales conocidos y utilizados durante mucho tiempo para preparar artículos expandidos que pueden adoptarse en diversas áreas de aplicación, entre las que una de las más importantes es el aislamiento térmico. Las láminas planas de poliestireno expandido se utilizan normalmente con una densidad de aproximadamente 30 g/l ya que la conductividad térmica del polímero tiene un mínimo a estos valores. No es ventajoso caer por debajo de este límite, incluso aunque sea técnicamente posible, ya que provoca un aumento drástico de la conductividad térmica de la lámina que debe compensarse con un aumento de su espesor. Para evitar este inconveniente, el polímero puede rellenarse con materiales atérmanos tales como grafito (por ejemplo, en Neopor® disponible de BASF), negro de carbón o aluminio. Un buen comportamiento del relleno atérmano y por lo tanto del aislamiento térmico global permite una reducción significativa de la densidad del artículo expandido o del espesor del mismo sin reducir el valor de resistencia térmica total. El documento EP 0620246 A describe un proceso para preparar gránulos de poliestireno expandible que contiene un material atérmano, por ejemplo negro de carbón, distribuido en la superficie o, alternativamente, incorporado dentro de la propia partícula. El uso de negro de carbón se conoce desde hace mucho tiempo como relleno o pigmento, o bien como agente de nucleación (véase, por ejemplo, Chem. Abstr., 1987, "Negro de carbón que contiene perlas de poliestireno"). Entre los diversos tipos de negro de carbón, los más importantes son el negro de carbón procedente de la combustión de petróleo ("negro de petróleo")/negro de carbón procedente de la combustión de gas, negro de carbón de acetileno, negro de lámpara, negro de canal, negro de carbono térmico y negro de carbón conductor de electricidad. El documento WO 97/45477 describe composiciones a base de poliestireno expandible que comprende un polímero de estireno y de 0,05 al 25 % de negro de carbón del tipo negro de lámpara. Dependiendo del proceso de fabricación, estos negros de carbón tienen diámetros con intervalos que van desde 10 nm hasta 1000 nm aproximadamente, y tienen superficies específicas muy diferentes (de 10 a 2000 m²/g). Estas diferencias conducen a diferentes capacidades de bloqueo de los rayos infrarrojos. El documento WO 2006/61571 describe composiciones a base de poliestireno expandible que comprende un polímero de estireno y de 0,05 a menos de un 1 % de negro de carbón, con un área superficial que oscila entre 550 y 1600 m²/g.

65 Se sabe que el grafito también puede utilizarse eficazmente como un cuerpo negro (como se describe, por ejemplo, en los documentos JP 63-183941, WO 2004/022636, WO 96/34039). Sin embargo, su uso como agente atenuante de la radiación infrarroja en espumas poliméricas es más reciente. La solicitud de patente japonesa 63-183941 es

una de las primeras en proponer el uso de algunos aditivos, activos en el bloqueo de rayos infrarrojos en longitudes de onda comprendidas entre 6 y 14 μm , obteniendo así resinas termoplásticas térmicamente aislantes capaces de mantener permanentemente una baja conductividad térmica. Entre todos los aditivos, se prefiere el grafito.

- 5 El documento DE 9305431 U describe un método para producir productos moldeados expandidos que tienen una densidad de menos de 20 kg/m^3 y una conductividad térmica reducida. Este resultado se alcanza incorporando un material atérmano, tal como grafito y también negro de carbón, en la espuma rígida de poliestireno. La solicitud de patente internacional WO 98/51735 describe material particulado de poliestireno expansible que contienen de 0,05 al 25 % en peso de partículas de grafito sintéticas o naturales distribuidas homogéneamente en la matriz de poliestireno. El grafito tiene preferentemente un diámetro medio que varía de 1 a 50 μm , una densidad aparente que varía de 100 a 500 g/l y un área superficial que varía de 5 a 20 m^2/g .

- 15 El documento WO 2011/042800 se refiere a una composición polimérica de nanocompuesto termoplástico expandible, preferentemente una composición de poliestireno, que incluye un relleno atérmano que comprende láminas de grafeno a escala nanométrica que tienen un espesor no mayor de 150 nm, una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 10 μm y un área superficial $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 20 Existe una necesidad continua de materiales aislantes altamente eficaces que tengan un bajo requerimiento de espacio y que permitan así múltiples campos de uso. El problema subyacente a la presente invención es encontrar un material particulado que tenga una conductividad radiactiva térmica excepcionalmente baja que pueda utilizarse en combinación con materiales convencionales para mejorar el aislamiento térmico. Más particularmente, se busca una carga atérmana para su uso en espumas poliméricas y paneles de aislamiento al vacío.

- 25 Se ha descubierto ahora que puede utilizarse para el aislamiento térmico un material particulado de carbono que comprende partículas de carbono en forma de discos ("discos de carbono") y conos abiertos huecos ("conos de carbono").

- 30 Los términos "conos de carbono" y "discos de carbono" se utilizan para designar una cierta clase de estructuras de carbono en el microdominio o más pequeño (nanodominio). Estas estructuras pueden describirse burdamente como pilas de láminas gráficas con estructuras planas o cónicas. Los conos de carbono abiertos son generalmente conos huecos, cada uno de ellos formado por una lámina ininterrumpida de grafito, excepto en sus bordes abiertos. Todos los conos están cerrados en el vértice y solo existen con cinco ángulos de apertura diferentes. Una lámina gráfica compuesta exclusivamente por hexágonos no puede formar una tapa de cono continua sino que forma una placa plana o disco. Tienen que añadirse los pentágonos para formar una punta curvada. Los conos de carbono abiertos pueden modelarse como una lámina de grafito envuelta. Para tener envoltura libre de tensión, sin soldadura, tiene que cortarse un sector de la lámina y, a continuación, tienen que conectarse los bordes. Teniendo en cuenta la simetría de una lámina de grafito, el sector debe tener un ángulo (=disclinación total TD) de $\text{TD} = \text{N} \times 60^\circ$, donde $\text{N} = 0, 1, 2, 3, 4$ o 5 y corresponde al número efectivo de pentágonos necesario para producir la disclinación total particular (curvatura). Por lo tanto, los ángulos de apertura α de los conos solo tienen ciertos valores discretos de acuerdo con la ecuación $\alpha = 2 \arcsin(1 - \text{N}/6)$. Una disclinación total de 0° ($\text{N} = 0$) corresponde a una placa plana, es decir, los discos de carbono pueden describirse como láminas de grafito circulares planas que tienen estructura de grafito hexagonal pura. La figura 1, tomada de la solicitud internacional WO 98/42621, muestra esquemáticamente los ángulos proyectados (ángulos de apertura o de vértice) de los diversos conos de carbono posibles.

- 45 El concepto de disclinación y ángulo proyectado aplicado a los conos y discos de carbono se entiende mejor con referencia al artículo "Graphitic Cones and the Nucleation of Curved Carbon Surfaces" que aparece en Nature (1997), edición del 31 de julio. Como se muestra en la figura 1, los ángulos proyectados para cada uno de los posibles conos son $19,2^\circ$, $38,9^\circ$, 60° , $83,6^\circ$ y $112,9^\circ$, que corresponden a disclinaciones totales de 300° ($\text{N} = 5$), 240° ($\text{N} = 4$), 180° ($\text{N} = 3$), 120° ($\text{N} = 2$) y 60° ($\text{N} = 1$), respectivamente. Además, la lámina gráfica de placa plana tiene un ángulo proyectado de 180° y una disclinación total de 0° . Las micrografías electrónicas del material particulado de carbono confirman la presencia de discos y conos que tienen al menos uno de los posibles ángulos de apertura mencionados anteriormente. No se han observado conos de carbono con ángulos de apertura diferentes de los mencionados.

- 55 El tamaño característico o dimensión más larga de los conos y discos de carbono normalmente es inferior a 5 μm , preferentemente menor que 4 μm , más preferentemente no mayor que 2 μm tal como de 1 a 2 μm o inferior a 1 μm o inferior a 800 nm, y el espesor, medido como el espesor de pared de los conos de carbono abiertos huecos o el espesor de los discos, normalmente es menor de 100 nm, preferentemente menor de 80 nm, más preferentemente menor de 50 nm tal como de 20 a 30 nm. Las relaciones de aspecto normales están dentro del intervalo de 1 a 50 distinguiéndose claramente aquellas estructuras de microdominio de nanotubos de carbono que tienen relaciones de aspecto en el intervalo de 100 a 1000.

- 65 Los discos y conos de carbono son estructuras de microdominio de carbono que son fuertemente dominantes en el presente material particulado de carbono. Normalmente, el material particulado de carbono comprende más del 90 % en peso de estructuras de microdominio de carbono y hasta aproximadamente el 10 % en peso de negro de carbono ordinario. La fracción de microdominio del material particulado comprende normalmente por lo menos el

10 % en peso de conos de carbono, preferentemente aproximadamente el 80 % en peso de discos de carbono y aproximadamente el 20 % en peso de conos de carbono. También pueden estar presentes otras estructuras de microdominio o de nanodominio tales como nanotubos y fullerenos, pero solo en cantidades mínimas.

5 El presente material particulado de carbono se produce mediante el denominado proceso de Kvaerner de negro de carbón e hidrógeno, un proceso de antorcha de plasma, que se describe completamente en el documento WO 98/42621. El método de producción puede resumirse como un proceso de pirólisis en dos etapas en el que una materia prima hidrocarbonada se conduce primero a una zona de plasma y, por lo tanto, se somete a una primera etapa de pirólisis suave en la que los hidrocarburos solo se agrietan parcialmente o se descomponen para formar
10 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), antes de introducir los HAP en una segunda zona de plasma suficientemente intensa para completar la descomposición de los hidrocarburos en carbono elemental e hidrógeno.

La patente de Estados Unidos 6.476.154 está dirigida al uso del presente material particulado de carbono de microdominio en elastómeros basados en dieno para mejorar las propiedades mecánicas de las composiciones de caucho. Las aplicaciones de las composiciones de caucho incluyen neumáticos, correas y mangueras. La conductividad radiactiva térmica del material particulado de carbono no se menciona ni es relevante para las aplicaciones previstas mencionadas en la patente de Estados Unidos 6.476.154.

El documento WO 2006/052142 se refiere a un material compuesto conductor de la electricidad que comprende un material no conductor por naturaleza que se ha hecho conductor al cargarlo con un relleno conductor de la electricidad que consiste en el presente material particulado de carbono preparado por el proceso de Kvaerner de negro de carbón e hidrógeno. El documento WO 2006/052142 también declara el relleno y, en consecuencia, el material compuesto térmicamente conductor, pero no se proporciona ninguna evidencia.

25 En vista de la enseñanza del documento WO 2006/052142 para añadir el material particulado de carbono a un material no conductor para mejorar la conductividad térmica, es bastante sorprendente que el material particulado de carbono pueda utilizarse para el aislamiento térmico. Es un mérito de los presentes inventores haber descubierto que el material particulado de carbono microestructurado tiene un coeficiente de extinción excepcionalmente alto para la radiación infrarroja que lo hace ideal para aplicaciones de aislamiento térmico.

30 El coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_{Λ} a una longitud de onda en el intervalo de $\Lambda=1,4 \mu\text{m}$ a $35 \mu\text{m}$ es una medida para la atenuación de la radiación térmica que transmite el material. La extinción incluye procesos de absorción y de dispersión dentro del material. La influencia de la dispersión anisotrópica en la transferencia radiactiva puede incluirse escalando a las llamadas cantidades efectivas, marcadas con un asterisco (s^*_{Λ} , e^*_{Λ} , y $\omega^*_{0,\Lambda}$). El coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_{Λ} está dado por la suma del coeficiente de dispersión específico espectral efectivo s^*_{Λ} y el coeficiente de absorción espectral a_{Λ} .

$$e^*_{\Lambda} = s^*_{\Lambda} + a_{\Lambda} \quad [\text{m}^2/\text{kg}] \quad (1)$$

El recíproco del producto del coeficiente de extinción espectral efectivo e^*_{Λ} y la densidad ρ es la trayectoria libre media L_{Λ} de la radiación térmica en el medio, es decir, la trayectoria antes de que tenga lugar la dispersión o la absorción:

$$L_{\Lambda} = \frac{1}{e^*_{\Lambda} \cdot \rho} \quad [\text{m}] \quad (2)$$

El albedo espectral efectivo $\omega^*_{0,\Lambda}$ es el cociente del coeficiente de dispersión específico espectral efectivo s^*_{Λ} y el coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_{Λ} .

$$\omega^*_{0,\Lambda} = \frac{s^*_{\Lambda}}{e^*_{\Lambda}} \quad [1] \quad (3)$$

45 Los valores del albedo $\omega^*_{0,\Lambda}$ pueden encontrarse entre 0 y 1 (0 en el caso de solo absorción y 1 en el caso de solo dispersión).

Una descripción completa de las propiedades ópticas infrarrojas viene dada por el coeficiente de extinción y el albedo o por el coeficiente de dispersión y el coeficiente de absorción. Estos cuatro valores están conectados a través de la ecuación (1) y la ecuación (3).

Para describir el transporte térmico radiactivo total a través del medio de dispersión y absorción, se obtiene el coeficiente de extinción específico efectivo total en función de la temperatura $e^*(T)$ integrando el coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_{Λ} sobre todas las longitudes de onda Λ en el intervalo de $\Lambda=1,4 \mu\text{m}$ a $35 \mu\text{m}$ usando la función de peso de Rosseland ($f_R(\Lambda, T)$):

$$\frac{1}{e^*} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{e^* \Lambda} \cdot f_R(\Lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} f_R(\Lambda, T) \cdot d\lambda} \quad [\text{m}^2/\text{kg}] \quad (4)$$

donde la función de Rosseland es la derivada parcial de la intensidad espectral $i_B(\Lambda, T)$ emitida por un cuerpo negro a una longitud de onda dada Λ y una temperatura T con respecto a la intensidad total $i_B(T)$ a la misma temperatura:

$$f_R(\Lambda, T) = \frac{\partial i_B(\Lambda, T)}{\partial i_B(T)} \quad [1/\text{m}] \quad (5)$$

5 La conductividad radiativa puede calcularse dependiendo del espesor de la muestra si se conoce el coeficiente de extinción específico efectivo total:

$$\lambda_{rad}(T) = \frac{\frac{16}{3} \cdot \sigma \cdot T^3}{\frac{4}{3 \cdot d} + e^*(T) \cdot \rho} \quad [\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}] \quad (6)$$

10 donde T es la temperatura media de la muestra y $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann.

Para muestras ópticas gruesas (es decir, $e^*pd \gg 1$), la ecuación (6) se reduce a:

$$\lambda_{rad, \infty}(T) = \frac{\frac{16}{3} \cdot \sigma \cdot T^3}{e^*(T) \cdot \rho} \quad [\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}] \quad (7)$$

15 λ_{rad} no depende del grosor de la muestra.

Generalmente, el coeficiente de extinción específico efectivo total e^* para la radiación infrarroja con $\Lambda = 1,4 \mu\text{m}$ a $35 \mu\text{m}$ del presente material particulado de carbono a 300 K está dentro del intervalo de 1200 a 1700 m^2/kg , normalmente dentro del intervalo de 1290 a 1640 m^2/kg . Los parámetros para calcular el coeficiente de extinción efectivo total e^* del material particulado de carbono se obtuvieron como se describe en el ejemplo.

25 La extinción por infrarrojos del presente material particulado microestructurado de carbono es, de hecho, mucho más alta que la de los negros de carbón y grafitos conocidos utilizados hasta ahora como rellenos atérmicos. Es una ventaja fundamental adicional de la presente invención que el material particulado de carbono específico pueda producirse a escala industrial en aproximadamente las mismas magnitudes y costes de producción que el negro de carbón ordinario.

Debido a su característica única de extinción por IR, el presente material particulado de carbono es útil en cualquier aplicación para aislamiento térmico, ya sea solo o preferentemente en combinación con cualquier otro material o materiales. Estos materiales normalmente son térmicamente aislantes e incluyen tanto materiales de aislamiento térmico orgánicos como inorgánicos. La adición del presente material particulado de carbono a un material aislante reduce significativamente la conductividad térmica a través del compuesto y de este modo mejora el efecto aislante. Materiales aislantes a modo de ejemplo que pueden utilizarse en combinación con el presente material particulado de carbono son materiales poliméricos termoplásticos o termoendurecibles; materiales de fibra de madera tales como lana de madera y corcho; fibras vegetales o animales tales como cáñamo, lino, lana; lana mineral y de vidrio, vidrio espumado en forma de placa; placas de silicato de calcio y placas de cartón-yeso; sílice pirógena y mezclas de al menos dos de estos materiales. Ejemplos de materiales poliméricos incluyen polímeros vinílicos, preferentemente polímeros aromáticos vinílicos tales como poliestireno, copolímeros de estireno con al menos un monómero copolimerizable y polipropileno; así como poliuretanos. También pueden utilizarse mezclas de diversos polímeros. Los materiales poliméricos térmicamente aislantes, incluyendo los mencionados anteriormente, normalmente están presentes en forma de espuma ya sea de celdas abiertas o cerradas. Las espumas poliméricas

a utilizar junto con el presente material particulado de carbono incluyen, por ejemplo, poliestireno expandido (EPS), copolímeros expandidos de estireno y al menos un monómero copolimerizable, polipropileno expandido, poliestireno extruido (XPS) y espuma de poliuretano. En algunas realizaciones, la espuma polimérica comprende de un 1 a un 10 % en peso, preferentemente del 1,5 a 8 % en peso, más preferentemente del 2 a 6 % en peso del presente material particulado de carbono, cada uno basado en el peso del material polimérico.

Normalmente, el presente material particulado de carbono se utiliza como un relleno atérmano que se incluye/incorpora en un material de matriz que es preferentemente una espuma polimérica como se ha mencionado anteriormente. En algunas realizaciones, el material particulado de carbono se utiliza como relleno atérmano (por ejemplo, en un material de matriz que es preferentemente una espuma polimérica como se ha mencionado anteriormente) junto con al menos una carga adicional que puede ser térmicamente aislante o no. Ejemplos de materiales de relleno para uso junto con el presente material particulado de carbono incluyen sílices pirógenas tales como Aerosil®R 812 (sílice pirógena hidrófoba tratada posteriormente con hexametildisilazano y disponible en Evonik Industries AG, Alemania). El experto en la materia conoce bien cómo incorporar un relleno atérmano en una espuma polimérica y se describen diversos métodos en la bibliografía, por ejemplo en el documento WO 2011/042800 que divulga varios métodos para preparar láminas extruidas expandidas y expandidas de un polímero termoplástico, preferentemente poliestireno, cargado con un relleno atérmano.

Además, el presente material particulado de carbono puede utilizarse en paneles de aislamiento al vacío (VIP) para reducir aún más la conductividad térmica. Puede añadirse al material utilizado como núcleo de soporte, preferentemente se incorpora en el material del núcleo poroso. Los materiales que pueden emplearse para el núcleo en combinación con el presente material particulado de carbono incluyen espumas poliméricas de celdas abiertas tales como espumas de poliuretano, materiales de microfibras, sílice pirógena y perlita.

Otra aplicación en la que el presente material particulado de carbono puede utilizarse solo o en combinación con otro material térmicamente aislante es como un relleno para el aislamiento de hornos de alta temperatura.

Ejemplos

Algunas realizaciones de la presente invención se describirán ahora en detalle en los siguientes ejemplos.

Materiales:

Todos los polvos de negro de carbón están comercialmente disponibles en Orion Engineered Carbons GmbH, Hanau, Alemania.

Ej. N.º	Descripción
E11	material particulado de carbono que comprende discos y conos ¹
E12	espuma de poliestireno expandido que comprende el 3 % en peso de E11 ²
E13	espuma de poliestireno expandido que comprende el 5 % en peso de E11 ²
CE4*	polvo de grafito natural ³

* ejemplo comparativo

¹ preparado mediante el proceso de Kvaerner de negro de carbón e hidrógeno como se describe en el documento WO 98/42621

² % en peso basado en el peso del poliestireno

³ disponible en Canada Carbon, Canadá

Se investigaron el espécimen de polvo (ejemplo de la invención) y las 2 espumas (ejemplos de la invención 2 y 3) para obtener el coeficiente de extinción específico efectivo total e^* a temperatura ambiente (300 K).

Mediciones:

Las muestras se midieron utilizando un espectrómetro de infrarrojo de transformación de Fourier Bruker (FTIR) Vertex 70v en el intervalo de longitud de onda de 1,4 μm a 35 μm que es decisivo para el transporte térmico radiactivo a temperatura ambiente. Para medir la transmitancia y la reflectancia direccionales-hemisféricas espectrales, las películas delgadas de muestra de polvo se extendieron sobre capas PE de soporte, que son transparentes en el intervalo de longitud de onda infrarroja. Se pulverizan capas de polvo finas sobre la capa de PE usando un calibrador de vacío. La preparación de películas finas homogéneas se realiza con el sistema de dispersión de polvo comercial GALAI PD 10. Una entrada de aire fuerte en una cámara de vacío transforma el polvo en un polvillo desaglomerado, cargado eléctricamente de forma parcial, que se deposita lentamente sobre la lámina de soporte y forma una muestra razonablemente estable. La figura 2 representa el sistema de dispersión de polvo de vacío GALAI PD 10; los granos de polvo colocados dentro del pocillo en la parte superior del recipiente evacuado se aspiran dentro de la abertura y se depositan sobre la lámina de PE. El espesor de la capa de polvo entre 30 μm y 500 μm puede lograrse variando la cantidad de polvo.

Para medir la transmitancia y la reflectancia direccionales-hemisféricas espectrales de las espumas, se extirparon

varias capas de cada muestra de espuma de la plancha de espuma. El diámetro de las capas es de 16 mm.

Las muestras se colocan entonces en la abertura de una esfera integradora que está acoplada al espectrómetro. La figura 3 muestra las configuraciones de la esfera integradora para determinar la transmitancia direccional-hemisférica T_{dh} (en el lado izquierdo) y la reflectancia R_{dh} (en el lado derecho) a temperatura ambiente normal a la superficie. La muestra se irradia de forma normal a la superficie y la radiación reflejada en el hemisferio del lado frontal o transmitida al hemisferio del lado posterior se mide para los espectros de transmitancia o reflectancia, respectivamente. Se midieron varias muestras con diferentes espesores para considerar posibles faltas de homogeneidad en la muestra y para garantizar un valor de medición medio suficientemente bueno. Para el cálculo del coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_λ también se determinó la masa por área m'' de cada muestra.

A partir de la transmitancia y de la reflectancia direccionales-hemisféricas espectrales, el coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_λ y el albedo espectral efectivo ω^*_λ de cada muestra se calculó utilizando una cierta solución de la ecuación de transferencia radiativa, la llamada solución de tres flujos. La solución de tres flujos permite cuantificar la transferencia radiativa a través de los medios de dispersión y absorción, así como determinar los coeficientes de dispersión y de absorción espectral de las muestras investigadas.

La figura 4 muestra el coeficiente de absorción específico espectral a_λ del material particulado de carbono que comprende discos y conos (E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

La figura 5 muestra el coeficiente de dispersión específico espectral s^*_λ del material particulado de carbono que comprende discos y conos (E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

La figura 6 muestra el coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_λ del material particulado de carbono que comprende discos y conos (E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

La figura 7 muestra el coeficiente de absorción específico espectral a_λ de E12 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 3 % en peso de E11) y de E13 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 5 % en peso de E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

La figura 8 muestra el coeficiente de dispersión específico espectral efectivo s^*_λ de E12 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 3 % en peso de E11) y de E13 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 5 % en peso de E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

La figura 9 muestra el coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_λ de E12 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 3 % en peso de E11) y de E13 (espuma de poliestireno expandido que comprende el 5 % en peso de E11) en dependencia de la longitud de onda λ de 1,4 a 35 μm .

A partir del coeficiente de extinción específico espectral efectivo e^*_λ en el intervalo de longitud de onda entre 1,4 μm y 35 μm , se calcula el coeficiente de extinción específico efectivo total a temperatura ambiente de acuerdo con las ecuaciones de la descripción de la presente solicitud.

Resultados:

En la Tabla 1, se presenta el coeficiente de extinción específico efectivo total e^* de las muestras investigadas a una temperatura de 300 K. El coeficiente de extinción específico efectivo total e^* , calculado a partir de la ecuación (4), puede determinarse con una precisión de aproximadamente el 10 % al 15 %.

Tabla 1: Coeficiente de extinción específico efectivo total e^*

Ejemplo N.º	Descripción breve	$e^*/\text{m}^2/\text{kg}$ a $T=300$ K
E11	discos y conos de carbono	1466 ± 176
E12	espuma EPS al 3 % de E11	116 ± 14
E13	espuma EPS al 5 % de E11	152 ± 18
CE4*	Polvo de grafito natural	292 ± 35

En la Tabla 2 se muestran el coeficiente de extinción específico efectivo total e^* , la conductividad radiativa λ_{rad} calculado de acuerdo con la ecuación (7) y la densidad de espuma ρ de las espumas E12 y E13 investigadas a una temperatura $T=300$ K.

Tabla 2: Propiedades de las muestras de espuma

Ejemplo N.º	Descripción	$e^*/\text{m}^2/\text{kg}$ a $T=300$ K	$\lambda_{\text{rad } \alpha}(T)$ mW/(mK) a $T=300$ K	$\rho/\text{kg}/\text{m}^3$
E12	espuma EPS al 3 % de	116 ± 14	4,4	16

ES 2 642 363 T3

	EI1			
EI3	espuma EPS al 5 % de EI1	152±18	3,4	16

Es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1 que el material particulado de carbono de microdominio que comprende discos y conos de carbono (EI1) tiene un coeficiente de extinción específico efectivo e^* significativamente mayor que el del grafito utilizado como relleno atérmico hasta ahora. Además es bastante interesante ver en la Tabla 2 que las espumas EPS cargadas con el presente material particulado de carbono tienen conductividades térmicas excepcionalmente bajas que están en un intervalo normalmente alcanzado con paneles de aislamiento al vacío. Esto es especialmente notable puesto que estas bajas conductividades se alcanzan en espumas EPS con densidades relativamente bajas de aproximadamente 16 kg/m^3 . Las espumas EPS sin carga utilizadas para fines de aislamiento deben tener densidades de al menos 30 kg/m^3 debido a que las densidades más bajas causan un aumento drástico de la conductividad térmica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un material particulado de carbono, que comprende partículas de carbono en forma de discos y conos huecos abiertos, para aislamiento térmico.
2. Uso de la reivindicación 1, en el que los conos de carbono huecos abiertos tienen uno o varios de los siguientes ángulos de apertura: 19,2 °, 38,9 °, 60 °, 83,6 ° y 112,9 °.
- 10 3. Uso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el espesor de los discos de carbono y el espesor de las paredes de los conos de carbono huecos abiertos es inferior a 100 nm.
4. Uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dimensión más larga de los discos de carbono y de los conos de carbono huecos abiertos es menor de 5 µm.
- 15 5. Uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material particulado de carbono tiene un coeficiente de extinción específico efectivo total e^* para radiación IR con $A=1,4 \mu\text{m}$ a $35 \mu\text{m}$ a 300 K, como se define en la descripción, dentro del intervalo de 1200 a 1700 m^2/kg .
- 20 6. Uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material particulado de carbono se utiliza en combinación con al menos otro material, preferentemente un material térmicamente aislante.
7. Uso de la reivindicación 6, en el que el material particulado de carbono se usa como un relleno atérmano.
- 25 8. Uso de la reivindicación 7, en el que el material particulado de carbono se incorpora en un panel de aislamiento al vacío (VIP).
9. Uso de la reivindicación 7, en el que el material particulado de carbono se incorpora en una matriz que comprende al menos un material térmicamente aislante adicional, preferentemente un material polimérico.
- 30 10. Uso de la reivindicación 9, en el que el material térmicamente aislante comprende al menos un polímero seleccionado entre polímeros vinílicos, especialmente polímeros aromáticos vinílicos, y poliuretanos.
- 35 11. Uso de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el material térmicamente aislante comprende una espuma polimérica.
- 40 12. Uso de la reivindicación 11, en el que la espuma polimérica comprende un polímero termoplástico o termoendurecible.
13. Uso de la reivindicación 12, en el que la espuma polimérica comprende al menos uno de poliestireno expandido, un copolímero expandido de estireno y al menos un monómero copolimerizable, polipropileno expandido, poliestireno extruido y espuma de poliuretano.
- 45 14. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el material particulado de carbono se utiliza junto con al menos una carga adicional tal como sílice pirógena.

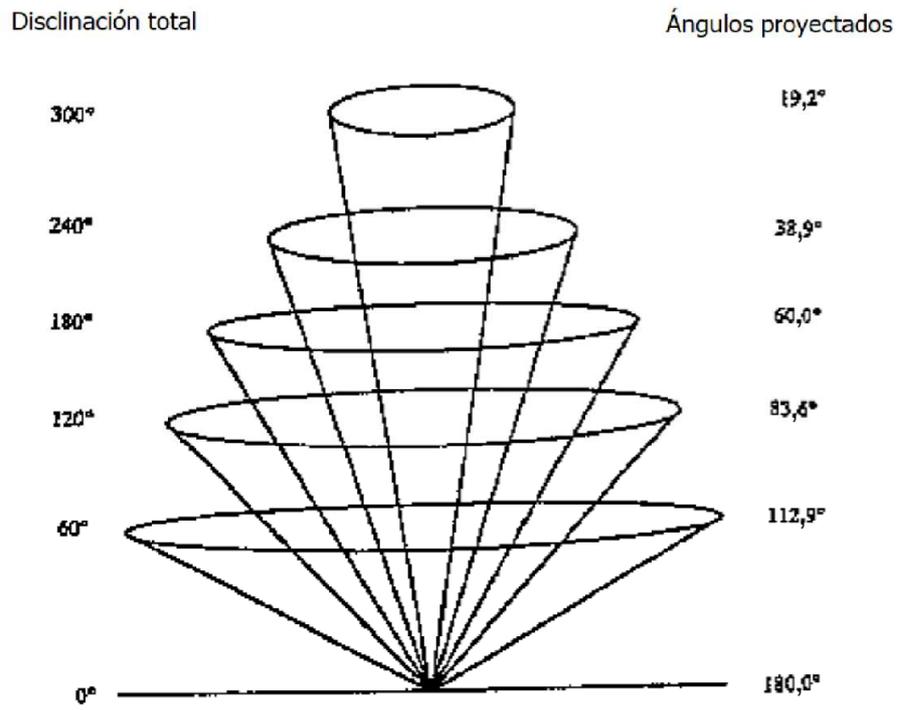


Fig. 1

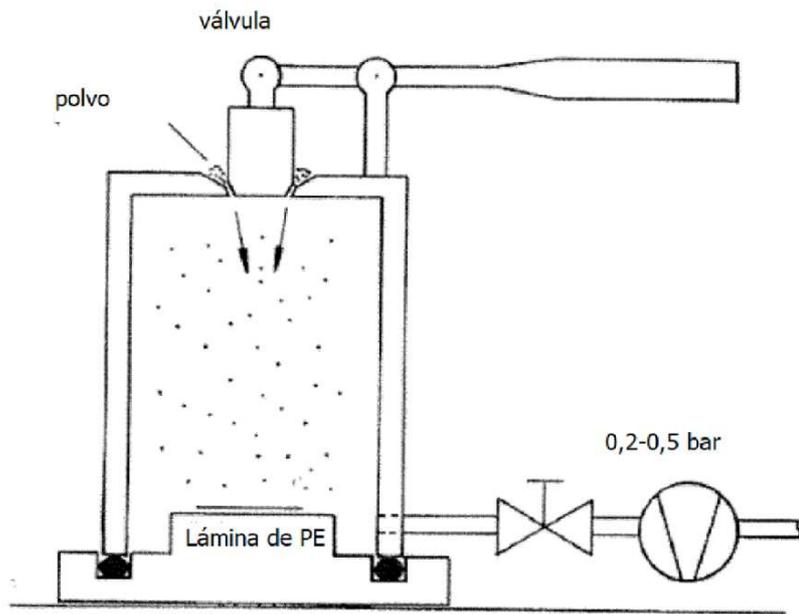


Fig. 2

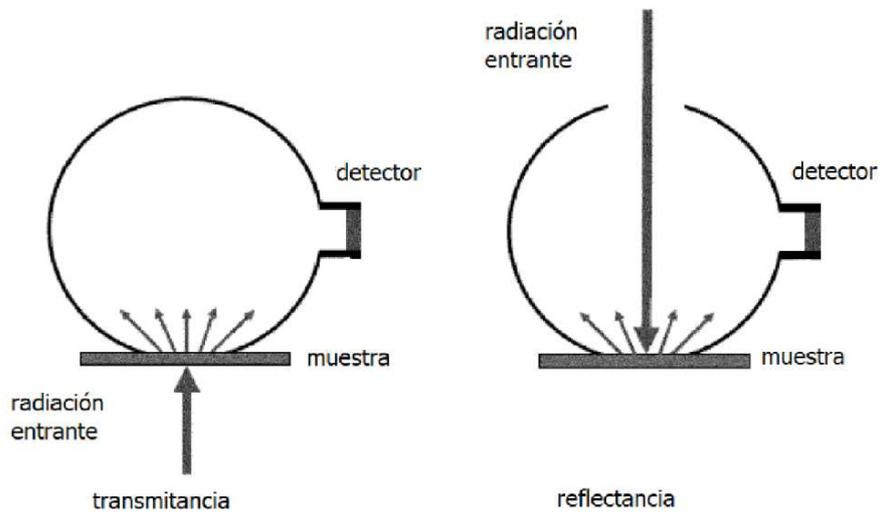


Fig. 3

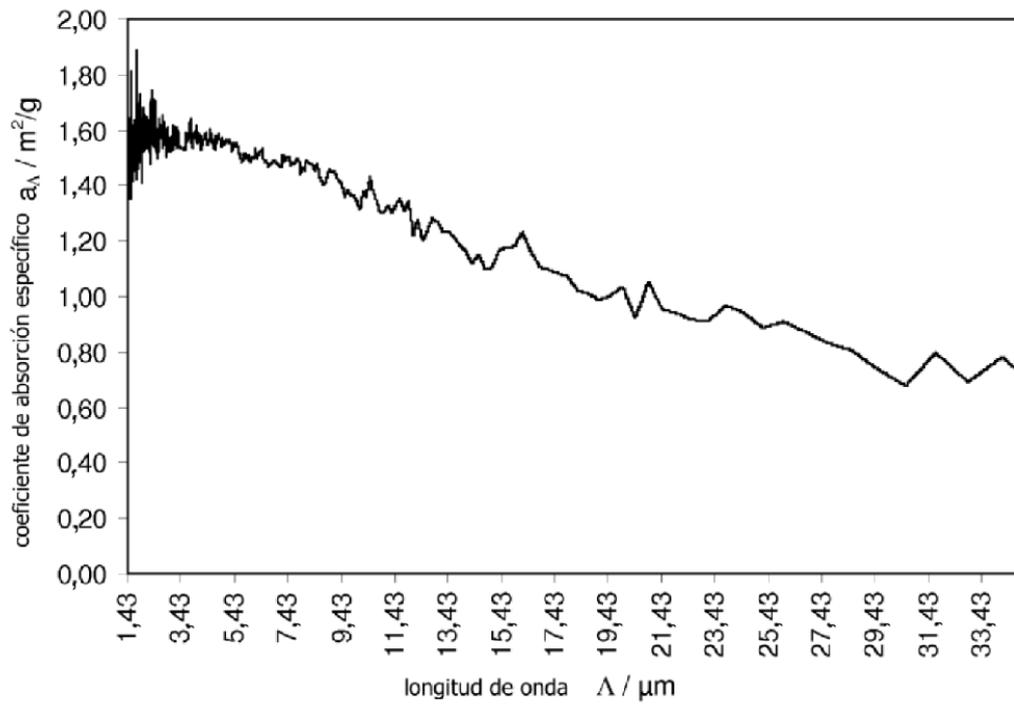


Fig. 4

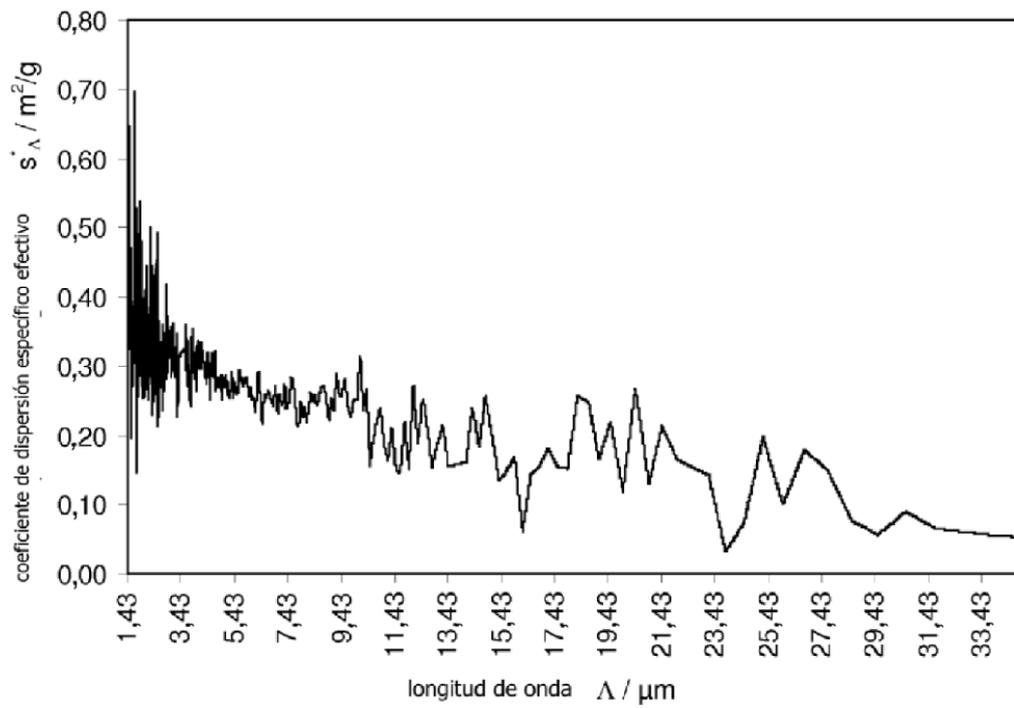


Fig. 5

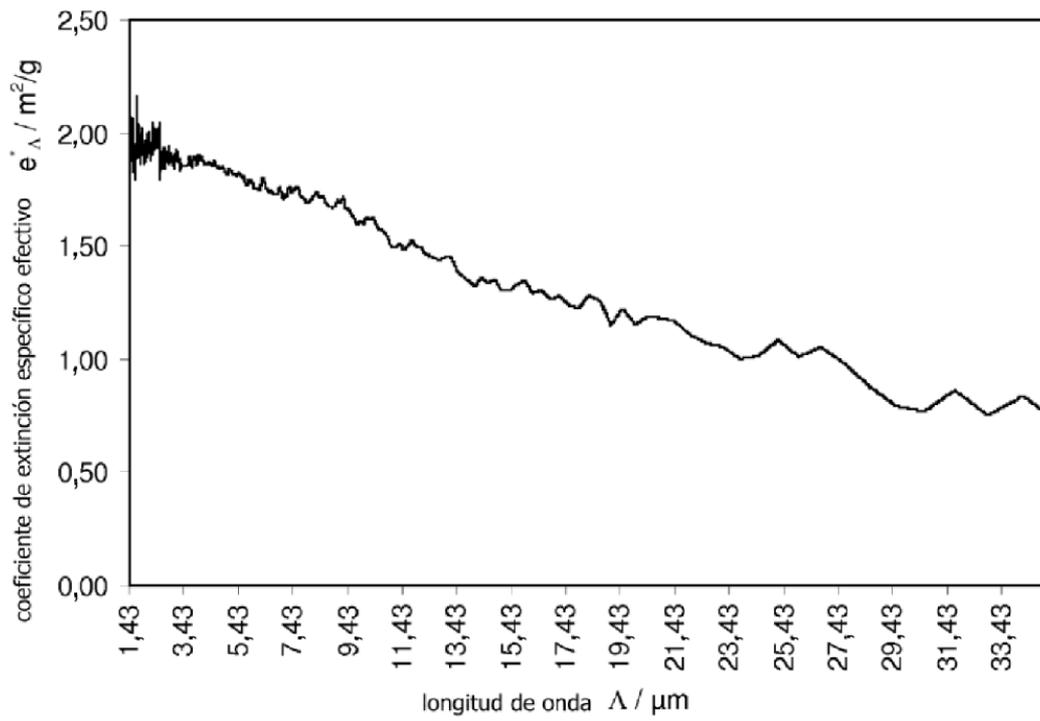


Fig. 6

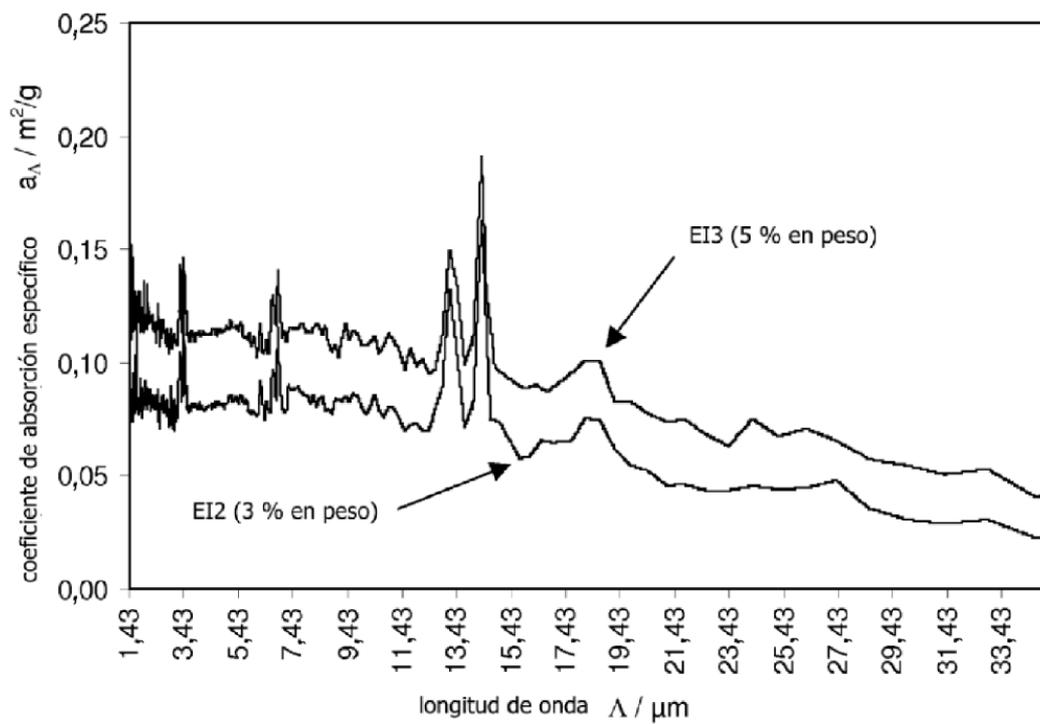


Fig. 7

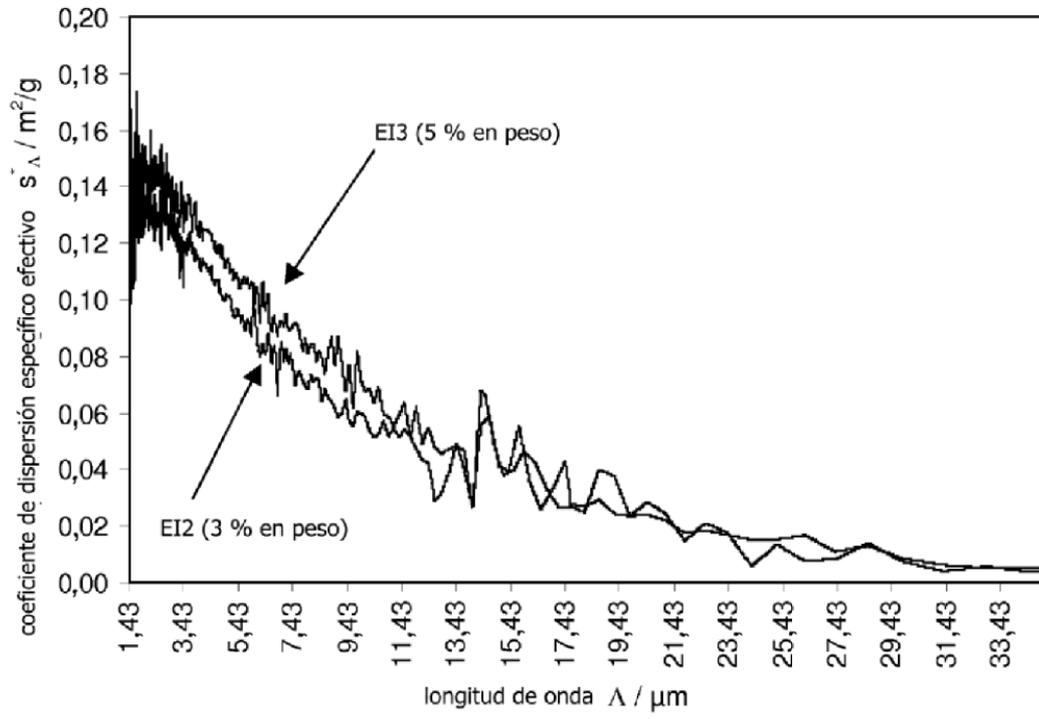


Fig. 8

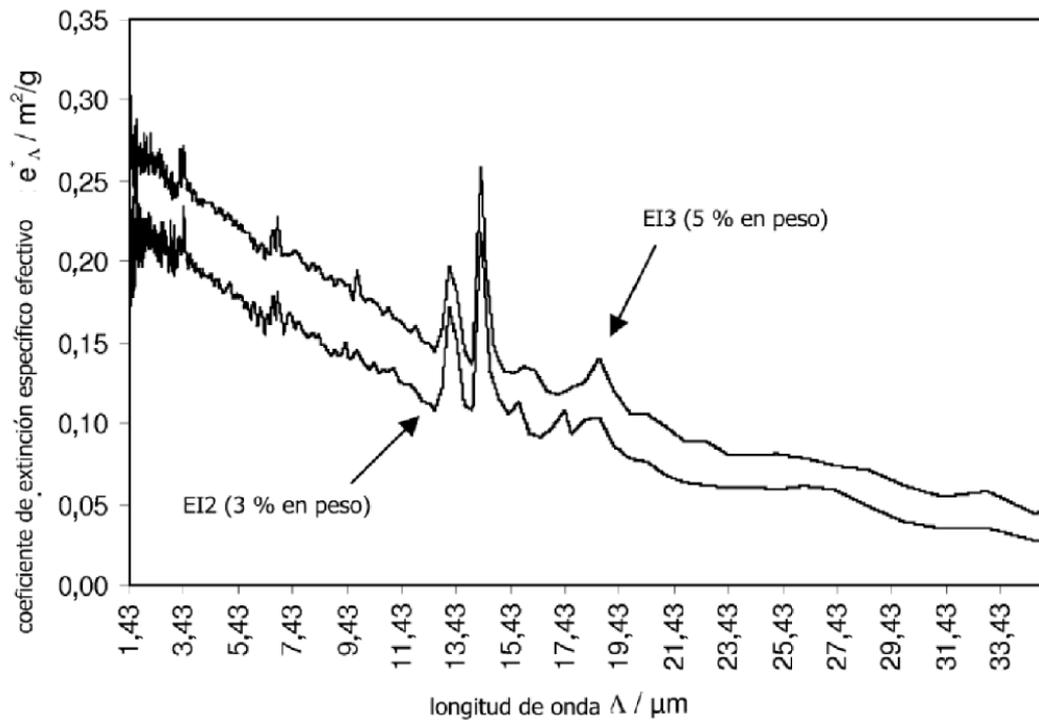


Fig. 9