(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 816 705**

(51) Int. CI.:

C08J 9/28 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2014 PCT/EP2014/074789**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071463**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2014 E 14798906 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3068825**

(54) Título: **Producción de materiales porosos mediante la expansión de geles polímericos**

(30) Prioridad:

15.11.2013 DE 102013223391

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2021

(73) Titular/es:

SUMTEQ GMBH (100.0%)
Isolastraße 2
52353 Düren, DE

(72) Inventor/es:

STREY, REINHARD;
OBERHOFFER, ROLAND y
MÜLLER, ALEXANDER

(74) Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

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

Producción de materiales porosos mediante la expansión de geles polímericos

La invención se refiere a un método para la producción de materiales porosos mediante la expansión de geles poliméricos, los materiales porosos producidos por medio de un método de este tipo, y un cuerpo moldeado.

Antecedentes de la invención

La preparación de materiales nanoporosos es un objetivo de alto rango de la investigación actual. El objetivo es desarrollar un método que permita un acceso rentable y sin complicaciones a materiales de este tipo y que incluya la oportunidad de implementar un método de este tipo a escala industrial.

Existen algunos métodos para la producción de materiales nanoporosos, pero todavía no se usan a mayor escala como resultado de la complicada producción y el uso costoso de materiales y máquinas. De acuerdo con *Kistler*, por ejemplo, pueden sintetizarse aerogeles basados en silicio por medio de procesos sol-gel, las estructuras de poros abiertos de estos aerogeles se encuentran entre 1 y 30 nm. Este proceso sol-gel, que es muy sencillo al principio, se convierte en una empresa complicada y costosa debido a un proceso subsecuente de secado supercrítico. En este caso, el disolvente debe extraerse previamente de un gel de sílice generado por medio de un secado supercrítico, sin que se dañe la nanoestructura extremadamente fina (SS Kistler. Nature, 127:1 (1931)).

Sobre la base del concepto de *Colten* y *Suh's* de saturar polímeros con agente espumante y posteriormente expandirlos a la temperatura del vidrio, *Krause y otros* pudieron añadir CO_2 supercrítico a las poliéter imidas y poliéter sulfonas y, al hacerlo, producir materiales nanoporosos a los que nombraron nanoespumas de polímero (J. S. Colton; N. P. Suh. Polymer Engineering and Science, 27:485-492 (1987); J. S. Colton; N. P. Suh. Polymer Engineering and Science, 27:493-499 (1987); J. S. Colton; N. P. Suh. Polymer Engineering and Science, 27: 500-503 (1987); D. F. Baldwin y otros. Polymer Engineering and Science, 36:1437-1445 (1996); D. F. Baldwin y otros. Polymer Engineering and Science, 36:1446-1453 (1996)). La realización de esto implica largas horas de saturación de una película de polímero que tiene un grosor de unos pocos milímetros a presiones de aproximadamente 50 bar y temperaturas de 100 a 250 °C (B. Krause y otros. Macromolecules, 35:1738-1745 (2002); B. Krause y otros. Macromolecules, 34:8792-8801 (2001); WO 00 / 50151 A1).

Merlet y otros. desarrollaron sistemas de polímeros autoespumantes y lograron diámetros de poro en un intervalo de 10 a 700 nm. Mediante el uso del polímero polifenilquinoxalina, que contiene grupos terc-butiloxi-carbonilos termolábiles, pudieron liberar CO_2 e isobuteno en el polímero por medio del aumento de la temperatura, y así obtener un material nanoporoso (S. Merlet y otros. Macromolecules, 41:4205-4215 (2008)).

El documento EP 0 258 669 A2 describe gránulos pre-expandidos hechos de cloruro de polivinilo.

El documento EP 0 750 006 A1 describe un método para producir una película espumable.

El documento JP S55 127443 A describe partículas de resina espumables hechas de poliestireno.

El documento JP S58 67423 A describe la producción de una espuma de policarbonato.

El documento CN 1318580 describe la producción de una espuma de polímero.

Las espumas de polímeros nanocelulares ya se reivindican en el documento US 7.838.108 B2. Esta patente describe un método para poder producir el material protegido, método que se basa en un proceso típico de disolución de un agente espumante en un polímero. Este proceso ya se ha descrito como en las referencias bibliográficas precedentes y está vinculado a presiones y temperaturas muy altas y tiempos de permanencia increíblemente largos del polímero en el agente espumante. Por lo tanto, este método no es económico y solo puede ser usado significativamente en muestras de pequeños grosores. Además, el material de polímero protegido en la reivindicación 1 del documento US 7.838.108 B2 se especifica que tiene una conductividad térmica de 1 a 10 mW/(m·K) y, por lo tanto, en un intervalo en el cual, hasta ahora, solo es posible al evacuar materiales porosos (paneles de aislamiento al vacío).

El documento EP 2 185 620 B1 describe un método para la preparación de xerogeles micro- y nanoporosos a base de poliurea. Para producir un xerogel o incluso un aerogel, se forma generalmente un gel a partir de un sol el cual consiste de un sólido y un disolvente. Al reemplazar el disolvente con un gas (por ejemplo, aire), se forma un material poroso a partir del gel. En este caso se debe señalar que el cuerpo de gel ya representa el volumen máximo que puede obtenerse después que el material poroso ha sido secado. La densidad del material poroso que se espera es, por lo tanto, únicamente dependiente de la relación entre el material sólido y el disolvente. Por lo tanto, no existe aumento en el volumen como resultado de la expansión de un agente espumante dentro del significado de un proceso de espumación. Además de los aerogeles inorgánicos a base de silicio descritos por *Kistler*, la patente especificada describe un método por medio del cual los aerogeles/xerogeles orgánicos también son accesibles.

La producción de poliestireno sindiotáctico nanoporoso o microporoso se describe en el documento EP 1 646 687 B1. En este caso, se produce un gel a partir de un disolvente adecuado y poliestireno sindiotáctico, y este gel se procesa posteriormente por medio de un secado súper o casi crítico con CO_2 para formar un material de poliestireno sindiotáctico poroso. Como se describe en esta patente, el disolvente se elimina casi completamente durante el secado supercrítico/casi crítico (contenido de disolvente residual < 1% en peso (por ciento en peso)) y la expansión se lleva a cabo bajo presión normal durante 60 a 120 minutos. Los ejemplos de la patente describen que, después del secado, el material polimérico exhibe la misma forma y dimensiones que el gel original. Por lo tanto, este método no se refiere a un aumento de volumen dentro del significado de una expansión de un agente espumante con el fin de generar un material polimérico poroso, sino a un intercambio de disolvente con un gas (aire). La relación entre el polímero y el disolvente en el gel inicial es en gran parte responsable de la densidad resultante del material polimérico poroso seco. Por lo tanto, se debe tener cuidado durante el proceso de producción del gel para que la proporción de polímero en relación con el disolvente sea lo más pequeña posible (1-50 % en peso), con el fin de obtener una densidad lo más baja posible en el material objetivo.

Todos los métodos conocidos consumen mucho tiempo o son costosos.

Por lo tanto, existe un interés fundamental en simplificar los métodos existentes para la producción de espumas poliméricas y, por lo tanto, mejorar también las espumas poliméricas obtenidas, como resultado de lo cual también se logran menores costos de producción y se pueden explotar nuevos campos de la aplicación.

Breve descripción de la invención

Ahora, se ha encontrado un método mejorado para la producción de nanoespumas de polímero, que se refiere preferentemente “Nano-Espuma por Formación de Espuma de Gel-Acetona mediante bloqueo de expansión” (NF-GAFFEL). Por el contrario de las posibilidades previamente disponibles, el NF-GAFFEL prescinde preferentemente del uso de productos químicos costosos y de parámetros del proceso no económicos. El principio básico se basa en la producción de un gel polimérico que se obtiene a partir de un polímero por medio de un plastificante (por ejemplo, un agente gelificante).

Dentro del significado de la invención, los plastificantes son líquidos preferentemente (en condiciones normales) que aseguran que el polímero se convierta en un gel o en un estado similar a un gel. Por lo tanto, convierten el polímero en un estado suave y pueden referirse también como, por ejemplo, agentes gelificantes.

En este caso, por ejemplo, los huecos en las cadenas del polímero se hinchan con el plastificante y forman preferentemente, a nivel nanoscópico, un tipo de estructura bicontinua que consiste de hebras de polímero y plastificante. En la etapa siguiente, el gel hinchado se pone en contacto con un agente espumante tal como el CO_2 a alta presión y preferentemente a temperatura controlada. Cuando se somete al agente espumante, los parámetros de presión y temperatura se seleccionan preferentemente de manera que el plastificante (por ejemplo, la acetona) y el agente espumante (por ejemplo, CO_2sc, es decir, CO_2supercrítico) se mezclen completamente. Por lo tanto, el agente espumante puede penetrar en el polímero hinchado de forma particularmente espontánea sin barreras, porque se forma una mezcla homogénea de plastificante y agente espumante por razones termodinámicas. Como resultado de una subsecuente caída rápida en la presión, el plastificante puede extraerse preferentemente del gel polimérico, como resultado de lo cual el punto de cristal del polímero aumenta drásticamente. El polímero puede así solidificarse en forma de un material nanoporoso, soportado por el efecto de enfriamiento del gas de expansión adiabática.

Por lo tanto, la invención se refiere a

(1) un método para la producción de un material polimérico micro y nanoporoso, en donde

(a) el material polimérico inicial se infla con un plastificante a una temperatura especificada de manera que cambia a un estado deformable viscoelástico,

(b) posteriormente, el polímero inflado se pone en contacto con un agente espumante a alta presión, y

(c) la presión se reduce de manera que el material polimérico micro y nanoporoso solidifica,

en donde el material polimérico micro y nanoporoso tiene un tamaño promedio de poros en un intervalo de 0,01 a 10 µm y una densidad en un intervalo de 10 a 300 kg/m^3, y en donde la media aritmética del grosor de las tramas entre los poros está en un intervalo de 5 a 50 nm, determinado como se describe en el Ejemplo 6, en donde los parámetros de presión y temperatura se seleccionan para estar por encima de la brecha de miscibilidad binaria del plastificante y el agente espumante, y en donde el material poroso se produce mediante la expansión de geles poliméricos, en donde el agente espumante que se escapa extrae el plastificante.

(2) un material polimérico micro o nanoporoso, en donde el material polimérico micro o nanoporoso tiene un tamaño promedio de poros en un intervalo de 0,01 a 10 µm y una densidad en un intervalo de 10 a 300 kg/m^3, y en donde

la media aritmética del grosor de las tramas entre los poros está en un intervalo de 5 a 50 nm, determinado como se describe en el Ejemplo 6,

en donde el material polimérico puede producirse mediante el método de acuerdo con la invención.

La etapa (b) preferentemente tiene lugar siempre cronológicamente después de la etapa (a).

En la etapa (b), el polímero hinchado forma preferentemente un cuerpo macroscópicamente continuo, que posteriormente se pone en contacto con un agente espumante a alta presión.

En la etapa (b), el plastificante y el agente espumante se mezclan preferentemente, de acuerdo con la invención, en los huecos de tamaño nanométrico en las hebras del polímero.

Algunas modalidades preferidas de la invención pueden encontrarse en las respectivas reivindicaciones dependientes.

Propiedades como la baja conductividad térmica, la alta estabilidad y la transparencia óptica pueden lograrse como resultado de la nanoestructura de la espuma. Estas espumas pueden usarse como materiales aislantes, como películas ópticamente transparentes que tienen propiedades aislantes, como nanofiltros, para la absorción del sonido, para componentes ópticamente activos que tienen gran área superficial, etc. Un factor importante para la producción de materiales de este tipo, de acuerdo con NF-GAFFEL, es su capacidad para ser implementados en un proceso continuo y a escala industrial. Los geles poliméricos pueden extruirse sin ningún problema, por ejemplo, y el agente espumante también lograr, por ejemplo, como resultado de las presiones y temperaturas típicas de extrusión, las propiedades requeridas que pueden ser necesarias para la implementación exitosa del NF-GAFFEL. Mediante el uso del NF-GAFFEL, es posible producir nanoespumas de polímero sin ningún problema, por ejemplo, tal como nanoespumas de polímero de PMMA, PS y PVC. El polímero es preferentemente un copolímero que está, en particular, al menos parcialmente reticulado. Dado que el proceso contiene la formación de un gel de polímero que preferentemente comienza a partir de un polímero sólido y un plastificante, se pueden espumar diferentes polímeros de acuerdo con este método. Los prerrequisitos cruciales en una modalidad preferida para la implementación exitosa del método de acuerdo con la invención son la selección correcta del plastificante para la producción del gel de polímero y, además, el prerrequisito de una miscibilidad completa entre el plastificante y el agente espumante a alta presión.

En los trabajos de *Colten*, *Suh* y *Krause* (técnica anterior), el polímero se satura directamente con el agente espumante bajo alta presión, lo cual es un proceso muy lento. Al proporcionar un gel polimérico que puede ser preferentemente saturado con plastificante a presión atmosférica y al que se añade luego el agente espumante, se evitan largos tiempos de saturación, porque el proceso de difusión del agente espumante en el gel polimérico es sorprendentemente muy rápido. Por lo tanto, el nuevo método comprende preferentemente tres etapas que son específicas de la invención: 1. la nueva posibilidad de mezclar rápidamente polímeros y agentes espumantes a escala nanoscópica, 2. expandirse para formar un material nanoporoso, y 3. llevar a cabo el método en un proceso continuo.

En un caso ideal, los geles poliméricos pueden producirse a temperatura ambiente y presión normal, por lo que se trata de un proceso sencillo de implementar tanto para muestras pequeñas como para cantidades mayores. Además, la producción de gel puede acelerarse por el aumento del área superficial del polímero, por el aumento de la temperatura y por la convección. Para la producción continua de las nanoespumas por el método (NF-GAFFEL) de acuerdo con la invención, los geles poliméricos pueden preferentemente producirse y suministrarse, inmediatamente antes del proceso actual de formación de espuma, en unidades de mezcla o por extrusión. Este prerrequisito asegura así la producción de nanoespumas a partir de un polímero sólido en un proceso continuo.

Como resultado de proporcionar los polímeros en forma de una estructura de gel de una manera de acuerdo con la invención, es posible asegurar que los polímeros estén rellenados con un agente espumante presurizado de una manera homogénea y eficiente en el tiempo. La presión y la temperatura deben seleccionarse preferentemente de manera que el plastificante y el agente espumante formen una mezcla de una sola fase, que es el prerrequisito para el proceso rápido de difusión del agente espumante en los geles poliméricos. El gel atravesado por el agente espumante y el plastificante forma una espuma nanocelular como resultado de la expansión. En este caso, el agente espumante que se escapa extrae el plastificante y asegura un aumento drástico en el punto de cristal del polímero y un enfriamiento repentino, que son la base para la fijación espontánea de la matriz polimérica.

El material polimérico inicial en la etapa (a) del método de acuerdo con la invención es preferentemente al menos parcialmente reticulado. El contenido de agente reticulante en el material polimérico inicial de acuerdo con la invención está preferentemente en un intervalo de 0,01 a 10 % en moles, particularmente preferentemente de 0,1 a 1 % en moles, en base al monómero usado. En la etapa (a) en el método de acuerdo con la invención, el inflado se lleva a cabo preferentemente a presión ambiente, es decir, en un intervalo de 0,8 a 1,2 bar. La temperatura durante el inflado en la etapa (a) es preferentemente la temperatura ambiente, es decir, en un intervalo de 15 a 30 °C. Por razones relacionadas con el procesamiento, puede ser ventajoso aumentar la temperatura y la presión con el propósito de una aceleración temporal. En una modalidad adicional, el problema abordado por la invención se resuelve mediante un material polimérico micro o nanoporoso que se produce preferentemente por el método de acuerdo con la invención.

La media del tamaño de los poros (media aritmética de al menos 300 poros contados) del material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención está en un intervalo de 0,01 a 10 µm, preferentemente en un intervalo de 0,05 a 0,5 µm. El tamaño promedio de poros puede determinarse por imágenes de microscopía electrónica y recuento de acuerdo con el Ejemplo 6.

Alternativamente, también puede ser preferente que el máximo de la distribución del tamaño de los poros esté en un intervalo de 0,01 a 10 µm, particularmente preferentemente en un intervalo de 0,05 a 0,5 µm. La distribución del tamaño de los poros puede especificarse por una distribución de Poisson, por ejemplo.

El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención preferentemente no es soluble en su propio monómero. Esta es una propiedad preferida muy importante del material. Por lo tanto, está claro que las hebras de polímero (es decir, las cadenas de polímero a partir de las cuales se fabrica el material polimérico de acuerdo con la invención) no solo están preferentemente unidas entre sí por fuerzas físicas, sino que también existen enlaces químicos covalentes. Por lo tanto, la espuma se mantiene unida preferentemente de forma covalente (y no solo físicamente).

El material polimérico y/o el material inicial es preferentemente parcialmente reticulado o reticulado.

El contenido del agente reticulante en el material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención está preferentemente en un intervalo de 0,01 a 10 % en moles, preferentemente en un intervalo de 0,1 a 1 % en moles, particularmente preferentemente en un intervalo de 0,2 a 0.6 % en moles, en base a los monómeros que producen el polímero. Esto significa que, en el caso de una concentración de agente reticulante de 0,01 % en moles, estadísticamente cada 10,000 moléculas es una molécula de reticulación o, en el caso de una concentración de agente reticulante del 10 % en moles, estadísticamente cada 10 moléculas es una molécula de reticulación. Las moléculas de reticulación, a su vez, conectan dos hebras de polímero entre sí, con la consecuencia de que, a medida que aumenta la concentración del agente reticulante, hay más puntos de reticulación covalentes entre las hebras de polímero. Como resultado del hecho de que el polímero no puede disolverse completamente en una solución sin descomponerse, no es posible caracterizar químicamente el polímero con respecto a un grado de polimerización o distribución de la masa molar. Sin embargo, el grado de inflado del polímero parcialmente reticulado en un disolvente adecuado puede proporcionar algunas ideas al respecto. Cuanto mayor es el contenido del agente reticulante en el polímero, menos disolvente puede absorber el gel. Cuanto más interaccione el polímero con el disolvente, más significativas son las diferencias en el grado de inflado en dependencia de la concentración del agente reticulante, por ejemplo. Por lo tanto, por ejemplo, en el caso del poliestireno parcialmente reticulado con benceno, tolueno o estireno como disolvente, ya pueden determinarse pequeñas diferencias en la concentración del agente reticulante a partir del grado de inflado resultante. El agente reticulante tiene dos o más grupos funcionales capaces de polimerización y puede, por ejemplo, para el polimetilmetacrilato (PMMA) o poliestireno (PS), ser preferentemente divinilbenceno (DVB), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) o metilenbisacrilamida (MBAA). Previamente, existía una preconcepción de que no es posible producir espuma a partir de polímeros (parcialmente) reticulados. Una razón podría ser que los polímeros parcialmente reticulados (copolímeros) no pueden fundirse necesariamente como polímeros termoplásticos y, por lo tanto, no pueden integrarse en un procedimiento estándar de procesamiento para sustancias de espuma. Sorprendentemente, los inventores han descubierto ahora que las espumas de acuerdo con la invención pueden producirse de forma particularmente efectiva mediante el uso de materiales iniciales (parcialmente) reticulados.

La espuma de polímero nanoporoso generada de acuerdo con el método descrito se caracteriza por las propiedades siguientes:

El grosor medio (media aritmética) de las tramas entre los poros está en un intervalo de 5 a 50 nm, preferentemente en un intervalo de 10 a 35 nm. El grosor de las tramas puede determinarse por imágenes de microscopio electrónico y recuento de acuerdo con el Ejemplo 6.

El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención es preferentemente de celda parcialmente cerrada. El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención es particularmente preferentemente de celdas parcialmente abiertas. La conductividad térmica del material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención, que se rellena con aire a presión ambiente, está preferentemente en un intervalo de 1 a 30 mW/(m·K), particularmente preferentemente en un intervalo de 10 a 26 mW/(m·K).

La densidad del material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la invención está en un intervalo de 10 a 300 kg/m^3, preferentemente en un intervalo de 30 a 200 kg/m^3.

En una modalidad adicional, el problema abordado por la invención se resuelve mediante un cuerpo moldeado hecho del material micro o nanoporoso de acuerdo con la invención.

El cuerpo moldeado es preferentemente sellado. Esto significa que los poros del cuerpo moldeado que forman la superficie del cuerpo moldeado están cerrados hacia la superficie del cuerpo moldeado.

El cuerpo moldeado es preferentemente una partícula de polímero. Esta partícula polimérica puede ser parte de un polímero granulado.

El cuerpo moldeado tiene preferentemente una conductividad térmica en un intervalo de 1 a 30 mW/(m·K) y particularmente preferentemente en un intervalo de 10 a 26 mW/(m·K).

Por medio del novedoso uso de partículas poliméricas o polímero granulado en lugar de láminas de polímero, todos los parámetros del proceso, tal como la temperatura, la presión y el tiempo, pueden reducirse como resultado del área superficial considerablemente mayor y son en su mayoría independientes del escalado. Por lo tanto, pueden producirse fácilmente grandes cantidades del material.

La duración del proceso de inflado mediante el uso de un plastificante adecuado tal como la acetona para un copolímero como el poliestireno/DVB (originalmente varias horas hasta días para una lámina de polímero (0,5 x 5 x 5 cm^3)) está preferentemente en un intervalo de 1 a 60 minutos para las partículas poliméricas de acuerdo con la invención.

El plastificante para el inflado se selecciona preferentemente del grupo de disolventes que son apróticos y/o tienen un momento dipolar inferior a 1.84 debye (en µ).

Mediante el uso de un polímero granulado en lugar de láminas/bloques de polímero, pueden optimizarse todos los parámetros del proceso de espuma con respecto a un proceso económico.

En el caso de que el volumen de la autoclave sea mayor que el volumen esperado de la nanoespuma, por ejemplo, se obtienen partículas de polímero nanoporosas discretas después de la expansión. En el caso de que el volumen de la autoclave sea menor que el volumen esperado de la nanoespuma, las partículas poliméricas se presionan entre sí por la expansión y forman, por ejemplo, un cuerpo de espuma continuo (cuerpo de espuma de partículas).

Las partículas poliméricas pueden ser tanto polidispersas como monodispersas. El diámetro medio (media aritmética) está preferentemente en un intervalo de 0,2 a 2 mm. El diámetro puede ser fácilmente determinado ópticamente en el microscopio óptico.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de plexiglás espumado adquirido después del método NF-GAFFEL. La relación en peso de plexiglás a acetona fue de 1:3. La muestra se sometió a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 55 °C, t = 15 minutos y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La densidad de la espuma tiene un valor de 0,35 ± 0,05 g/cm^3.

Figura 2: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PMMA espumado después del método NF-GAFFEL. El gel de PMMA se saturó con acetona. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 55 °C, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (MBAA) fue v = 0,2 % en moles en la espuma de la izquierda y v = 0,7 % en moles en la espuma de la derecha. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,35 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda) y 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PMMA espumado después del método NF-GAFFEL. El gel de PMMA se saturó con acetona. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (MBAA) en todas las espumas fue v = 0,7 % en moles. La muestra de la izquierda se espumó a una temperatura de T = 35 °C, la muestra central a T = 55 °C y la muestra de la derecha a T = 75 °C. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda), 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (central) y 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PMMA espumado después del método NF-GAFFEL. El gel de PMMA se saturó con acetona. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar a T = 55 °C y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (MBAA) en todas las espumas fue v = 0,7 % en moles. La muestra de la izquierda se espumó después de t = 5 min, la muestra central después de t = 15 min y la muestra de la derecha se expandió después de t = 60 min. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,45 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda), 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (centro) y 0,40 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PMMA espumado después del método NF-GAFFEL. El gel de PMMA se saturó con acetona. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 55 °C, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (MBAA) fue v = 0,7 % en moles en la espuma de la izquierda y v = 1,2 % en moles en la espuma de la derecha. En ambas muestras, estaba presente ρ = 0,5 % en moles de modificador (EHTG). Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,10 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda) y 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PS espumado después del método NF-GAFFEL. La relación en peso de PS a acetona fue en cada caso 1:1. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 55 °C, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante fue v = 0,5 % en moles en la espuma de la izquierda y v = 1,0 % en moles en la espuma de la derecha. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,10 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda) y 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PS espumado después del método NF-GAFFEL. La relación en peso de PS a acetona fue en cada caso 1:1. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (DVB) en todas las espumas fue v = 1,0 % en moles. La muestra de la izquierda se espumó a una temperatura de 35 °C, la muestra central a 65 °C y la muestra de la derecha a 75 °C. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda), 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (central) y 0,20 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PS espumado después del método NF-GAFFEL. La relación en peso de PS a acetona fue en cada caso 1:1. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a T = 65 °C, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La concentración del agente reticulante (DVB) en todas las espumas fue v = 1,0 % en moles. La muestra de la izquierda se sometió a una presión de saturación de CO_2 de$p$ = 250 bar y la muestra de la derecha de p = 150 bar. Las densidades de la espuma tienen un valor de 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (izquierda) y 0,25 ± 0,05 g/cm^3 (derecha).

Figura 9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PS espumado después del método NF-GAFFEL. La relación en peso de PS a acetona fue de 1:1. Las muestras se sometieron a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 60 °C y t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 20 s). La concentración del agente reticulante (DVB) fue v = 2,0 % en moles. La densidad de la espuma tiene un valor de 0,15 ± 0,05 g/cm^3.

Figura 10: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PVC espumado después del método NF-GAFFEL. La muestra saturada con acetona se sometió a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 70 °C, t = 10 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La densidad de la espuma tiene un valor de 0,20 ± 0,05 g/cm^3.

Figura 11: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de PE espumado después del método NF-GAFFEL. La muestra saturada con ciclohexano se sometió a una atmósfera de CO_2 a p = 250 bar, T = 70 °C, t = 15 min y posteriormente se expandió (t_{exp} ≈ 1 s). La densidad de la espuma tiene un valor de 0,35 ± 0,05 g/cm^3.

Figura 12: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la nanoestructura del material de poliestireno especificado en el Ejemplo 6.

Figura 13: Imagen de microscopía electrónica de barrido de un material polimérico nanoporoso, en el que se determinó el diámetro de los poros mediante el uso del programa de computadora Datinf Measure.

Descripción detallada de la invención

En el método (método NF-GAFFEL) de acuerdo con la invención, de acuerdo con el aspecto (1) de la invención, el material polimérico inicial consiste en uno o más polímeros, preferentemente polímeros termoplásticos, alternativamente preferentemente polímeros reticulados, muy particularmente preferentemente de un copolímero del grupo polimetilmetacrilato (PMMA/agente reticulante), poliestireno (PS/agente reticulante), cloruro de polivinilo (PVC/agente reticulante), polilactida (PL/agente reticulante), polietileno (PE/agente reticulante), polipropileno (PP/agente reticulante), policarbonato (PC/agente reticulante) y celofán/agente reticulante. El plastificante se selecciona preferentemente del grupo de las cetonas (tal como la acetona) y de otros disolventes apróticos polares y alcanos de cadena corta tales como butano, pentano, hexano y ciclohexano, pero es particularmente preferentemente acetona. La relación en peso entre el material polimérico inicial y el plastificante está en este caso, preferentemente en un intervalo de 10:0,5 a 1:3, particularmente preferentemente en un intervalo de 10:2 a 1:1. El tiempo de inflado está preferentemente en un intervalo de 0,1 s a 100 h, particularmente preferentemente en un intervalo de 1 s a 1 h.

El material inicial contiene preferentemente de 0,01 a 10 % en moles del agente reticulante. El agente reticulante es preferentemente divinilbenceno (DVB), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) o metilenbisacrilamida (MBAA).

La temperatura predefinida en la etapa (a) y/o (b) está preferentemente, independientemente la una de la otra, en un intervalo de 0 a 100 °C, y particularmente preferentemente para la etapa (a) en un intervalo de 15 a 30 °C e, independientemente de la misma, para la etapa (b) en un intervalo de 30 a 70 °C.

También se prefiere que, como resultado del inflado en la etapa (a), se obtenga un empaquetamiento denso de enrejados poliméricos, cuyo enrejado tiene preferentemente un tamaño de partícula medio en el intervalo de los micrómetros y nanómetros. También es preferible que la etapa (a) ocurra en un extrusor.

En otra modalidad preferida del método de acuerdo con la invención, en la etapa (b) el agente espumante se selecciona entre el CO_2 y otros agentes espumantes que pueden mezclarse completamente con el plastificante bajo alta presión,

en particular alcanos de cadena corta tales como metano, etano y propano. El gel se pone en contacto preferentemente con el agente espumante a una presión de 10 a 300 bar, particularmente preferentemente de 50 a 200 bar.

En una modalidad preferida adicional, la presión se reduce en la etapa (c) dentro de un intervalo de tiempo de 0,1 s a 60 s, de manera que el material polimérico se enfría y solidifica.

El material polimérico micro o nanoporoso obtenido tiene preferentemente una densidad de 0,5 % a 50 % de la densidad del material polimérico inicial y/o un tamaño promedio de poros de 0,01 a 10 µm.

El método NF-GAFFEL de acuerdo con la invención, podría llevarse a cabo satisfactoriamente en un proceso por lotes, por ejemplo, para copolímeros tales como PMMA/agente reticulante, PS/agente reticulante y PVC/agente reticulante. La producción de un gel polimérico continuo es importante para la preparación satisfactoria de materiales poliméricos nanoporosos de acuerdo con el método descrito.

El método de acuerdo con la invención se diseña preferentemente como un método por lotes y no como un método continuo.

Los parámetros de presión y temperatura se seleccionan para que estén por encima de la brecha de miscibilidad binaria del plastificante y el agente espumante y un tiempo suficiente, es particularmente preferentemente controlar la temperatura (en dependencia del grosor de la muestra o el volumen de la muestra), y así, después de la expansión, siempre se obtienen espumas con diámetros de poro en el intervalo inferior de micrómetros o nanómetros.

Las propiedades específicamente deseadas, como densidades bajas, poros pequeños, estructura de espuma de poros abiertos o cerrados, etc., pueden lograrse variando los siguientes parámetros, que se pueden dividir en tres procesos de producción:

1. Producción de los polímeros: Durante la producción de los polímeros, los siguientes parámetros son particularmente preferentemente importantes para el producto terminado:

- agente reticulante, modificador y copolímero y las concentraciones de los mismos
- tipo de iniciador de radicales y la cantidad usada
- temperatura y duración de la reacción de polimerización
- homogeneización durante la polimerización
- post-tratamiento del polímero (limpieza, extrusión, templado, etc.)

2. Producción de los geles poliméricos: Durante la producción de los geles poliméricos, los siguientes parámetros son particularmente preferentemente importantes para el producto terminado:

- plastificante y la relación entre el polímero sólido y el plastificante
- tiempo de exposición del plastificante en el gel polimérico
- gel polimérico saturado o concentración definida de plastificante

3. Producción de las espumas poliméricas: en este caso, los siguientes parámetros son particularmente preferentemente importantes:

- tipo de agente espumante
- presión, temperatura, tiempo
- velocidad de expansión.

Los siguientes parámetros se requieren preferentemente para la composición precisa de los geles poliméricos.

La fracción de masa del iniciador de radicales usado se relaciona con el peso total de la muestra.

$$\sigma = \frac{m_{iniciador}}{\sum_i^j m_i}$$

La fracción de masa del plastificante en una mezcla de plastificante/polímero se define como sigue:

$$\lambda = \frac{m_{\text{Agente gelificante}}}{m_{\text{Agente gelificante}} + m_{\text{Polímero}}}$$

Para una composición precisa del polímero, las concentraciones de todos los aditivos, tales como agentes reticulantes y modificadores, se especifican como sigue con relación a las cantidades de sustancia:

La relación de cantidad de sustancia de un agente reticulante en una mezcla de agente reticulante/monómero viene dada por

$$v = \frac{n_{\text{Agente reticulante}}}{n_{\text{Agente reticulante}} + n_{\text{Monómero}}} \cdot 100$$

La relación de cantidad de sustancia de otros aditivos, como un modificador en una mezcla de aditivo/monómero-agente reticulante, se define por:

$$\rho = \frac{n_{\text{Aditivo}}}{\sum_i^j n_i} \cdot 100.$$

El gel polimérico se obtiene preferentemente en etapas de tiempo económicas, independientemente de la forma de producción. Por lo tanto, el contacto directo con el plastificante es preferentemente conveniente para películas delgadas del orden de magnitud de 1 micrómetro. Los materiales a granel requieren preferentemente polvos de látex polimérico, que se compactan y luego se remojan con el plastificante, o granulados poliméricos, que se obtienen mediante varios procesos tales como la trituración o la liofilización. Los materiales iniciales poliméricos cuya dimensión, longitud, ancho o altura está en el orden de magnitud de los micrómetros son preferentes para lograr un inflado rápido.

Después de preparar los geles poliméricos requeridos, puede producirse la espuma deseada por el método (NF-GAFFEL) de acuerdo con la invención. Para la implementación a escala industrial del proceso de espumación, es posible tanto un proceso por lotes como un método continuo. Se prefiere un proceso por lotes particularmente para las etapas b) y/o c).

1. Las espumas pueden producirse en un proceso por lotes en base a los ejemplos 1 al 5. Para este propósito, la escala del aparato resistente a la presión debe adaptarse preferentemente a la cantidad deseada de espuma, y se mantienen los parámetros previamente discutidos tales como presión, temperatura y tiempo de permanencia del gel polimérico en la atmósfera del agente espumante. Los posibles aparatos resistentes a la presión incluyen preferentemente autoclaves que resisten los parámetros del proceso requeridos y que ya se usan en procesos industriales. Los geles poliméricos pueden ponerse en contacto preferentemente con el agente espumante comprimido en un contenedor cerrado y, después de un control suficiente de temperatura, expandirse para formar una nanoespuma sólida.

2. La producción de las espumas en un proceso continuo puede llevarse a cabo en un extrusor, por ejemplo. Mediante el uso de los geles poliméricos que ya son fácilmente deformables a temperatura ambiente, estos pueden preferentemente transportarse continuamente sin la entrada de temperatura en un extrusor y espumarse mediante la adición del agente espumante de acuerdo con el método (NF-GAFFEL) de acuerdo con la invención. En este proceso, la energía se introduce preferentemente en el sistema en forma de cizallamiento, lo que asegura un aumento constante de la superficie del gel polimérico. En este caso, la formación de la mezcla homogénea a partir del agente espumante y el plastificante en el gel polimérico se acelera preferentemente y, por lo tanto, reduce la duración del contacto entre el agente espumante y el gel polimérico. Los parámetros requeridos de presión y temperatura pueden ajustarse fácilmente preferentemente en extrusores a escala industrial, siempre y cuando el extrusor tenga suficiente hermeticidad. La duración del contacto entre el agente espumante y el gel polimérico puede variarse preferentemente por medio de la longitud del canal del extrusor y la velocidad del tornillo. Al final del extrusor, preferentemente mediante la abertura de una válvula, el gel polimérico rellenado con agente espumante puede expandirse para formar una nanoespuma sólida. En este caso, un gradiente de presión que provoca una expansión lenta ($t_{exp} \approx 20$ s) es preferentemente una ventaja (ver Ejemplo 2.4).

La invención se describe con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Nanoespumas de polimetilmetacrilato (PMMA)

Ejemplo 1.1: Producción de una nanoespuma de PMMA de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, se añadió acetona a una muestra de plexiglás convencional para formar un gel de PMMA y posteriormente se espumó con CO_2. La duración de la expansión t_{exp} desde la presión inicial de p = 250 bar a una presión normal de 1 bar fue aproximadamente 1 segundo. La relación en peso de PMMA a acetona en el gel polimérico fue 1:3 ($\lambda_{Acetona}$ = 0,75). El gel se puso en contacto con CO_2 en una celda de alta presión a p = 250 bar, T = 55 °C y t = 15 min y posteriormente se expandió. La Figura 1 muestra la estructura de la espuma en 2 aumentos diferentes.

La composición del gel/espuma fue: σ = desconocido, $\lambda_{Acetona}$ = 0,75, n = desconocido, ρ = desconocido

Ejemplo 1.2: Producción de una nanoespuma de PMMA de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, el PMMA que consiste del monómero metacrilato de metilo (MMA) y el agente reticulante N,N'-metilenbisacrilamida (MBAA), se polimerizó por medio del iniciador de radicales azoisobutironitrilo (AIBN) a T = 95 °C y una duración de 2 h. En el Ejemplo 1.2 se muestran las diferencias de las concentraciones de dos agentes reticulantes diferentes sobre la estructura de la espuma obtenida. Se produjo un polímero saturado con acetona y, como en el Ejemplo 1, se puso en contacto con CO_2 y se espumó a p = 250 bar, T = 55 °C y t = 15 min. Este ejemplo muestra el uso exitoso del método NF-GAFFEL con una muestra de PMMA que tiene una composición conocida con precisión.

El lado izquierdo de la Figura 2 muestra la influencia en la estructura de la espuma resultante a una proporción del agente reticulante de v = 0,2 % en moles, y el lado derecho de la Figura 2 muestra una estructura de la espuma significativamente más pequeña como resultado de la influencia del agente reticulante de v = 0,7 % en moles.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v_{MBAA} = 0,20 % en moles (izquierda) / 0,70 % en moles (derecha)

Ejemplo 1.3: Producción de una nanoespuma de PMMA de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, como en el Ejemplo 1.2, se polimerizó el PMMA que consiste del monómero metacrilato de metilo (MMA) y el agente reticulante N,N'-metilenbisacrilamida (MBAA) por medio del iniciador de radicales azoisobutironitrilo (AIBN) a T = 95 °C y una duración de 2 h. El Ejemplo 1.3 muestra la influencia de la temperatura de espumación en la estructura de la espuma. Para este propósito, el gel de PMMA se produjo como en el Ejemplo 2 y se puso en contacto con CO_2 y se espumó a p = 250 bar, t = 15 min. La temperatura de contacto con el CO_2se varió, y por tanto también la temperatura de expansión. El lado izquierdo de la Figura 3 muestra la estructura de la espuma resultante a T = 35 °C, en el centro la temperatura fue 7 = 55 °C, y en la imagen de la derecha dicha temperatura fue T = 75 °C.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v_{MBAA} 0,70 % en moles

Ejemplo 1.4: Producción de una nanoespuma de PMMA de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, el PMMA, como en los ejemplos 2 y 3, que consiste del monómero metacrilato de metilo (MMA) y el reticulante N,N'-metilenbisacrilamida (MBAA) se polimerizó por medio del iniciador de radicales azoisobutironitrilo (AIBN) a T = 95 °C y una duración de 2 h. La influencia del tiempo de permanencia de los geles en la atmósfera de CO_2 en la estructura de la espuma se muestra en el Ejemplo 4. Para este propósito, el gel de PMMA se produjo como en el Ejemplo 2 y se espumó procediendo a partir de p = 250 bar. La concentración del agente reticulante fue v = 0,7 % en moles y la temperatura de espumación en todos los experimentos fue T = 55 °C.

La Figura 4 muestra los resultados de tres experimentos de espumación que difieren en términos de la duración en la que el gel se sometió a la atmósfera de CO_2. La espuma de la izquierda se obtuvo después de un tiempo de saturación de t = 5 min, la espuma central después t = 15 min y la espuma de la derecha después t = 60 min.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v_{MBAA} = 0,70 % en moles

Ejemplo 1.5: Producción de una nanoespuma de PMMA de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, el PMMA que consiste del monómero metil metacrilato (MMA), el agente reticulante N,N'-metilenbisacrilamida (MBAA) y el modificador 2-etilhexil tioglicolato (EHTG) se polimerizó por medio del iniciador de radicales azoisobutironitrilo (AIBN) a T = 95 °C y una duración de 2 h. En el Ejemplo 5 se muestra la influencia del modificador en la estructura de la espuma de dos polímeros que tienen concentraciones diferentes de agente reticulante. Para este propósito, los polímeros se saturaron con acetona y, como en los ejemplos anteriores, se pusieron en contacto con CO_2 y se espumaron a p = 250 bar, T = 55 °C y t = 15 min. La concentración del modificador fue igual para ambas espumas a ρ = 0,50 % en moles.

El lado izquierdo de la Figura 5 muestra la influencia en la estructura de la espuma resultante a una concentración de agente reticulante de v = 0,7 % en moles, y el lado derecho de la Figura 5 muestra la influencia a v = 1,20 % en moles del agente reticulante. Las propiedades de los poros de la espuma pueden ser muy influenciadas por medio del modificador (EHTG). Pueden producirse sin problemas espumas monodispersas de celdas cerradas que tienen

tamaños de poros en el intervalo inferior de los micrómetros (izquierda) y espumas que tienen regiones con diferentes diámetros de poros (derecha). Por lo tanto, pueden producirse espumas que dan lugar a regiones con diferentes propiedades en las mismas.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v_{MBAA} = 0,70 % en moles (izquierda) / 1,20 % en moles (derecha), ρ_{EHTG} = 0,50 % en moles

Ejemplo 2: Nanoespumas de poliestireno (PS)

Ejemplo 2.1: Producción de nanoespumas de PS con diferentes tamaños de los poros de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, el PS que consiste del monómero estireno y el agente reticulante divinilbenceno (DVB) se polimerizó por medio del iniciador de radicales azoisobutironitrilo (AIBN) a T = 90 °C y una duración de 2 h.

El PS se hizo reaccionar con la misma masa de acetona ($\lambda_{Acetona}$ = 0,50) para formar un gel de PS, se puso en contacto con CO_2 en una celda de alta presión a p = 250 bar, T = 55 °C y t = 15 min, y posteriormente se expandió. La Figura 6 muestra la estructura de la espuma de dos muestras que tienen diferentes concentraciones del agente reticulante. La muestra de la izquierda contiene una concentración del agente reticulante de v = 0,5 % en moles y la muestra de la derecha de v = 1 % en moles.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v_{DVB} = 0,5 % en moles (izquierda) / 1,00 % en moles (derecha)

Ejemplo 2.2: Producción de nanoespumas de PS de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, se produjeron geles de PS como en el Ejemplo 2.1, se añadió CO_2 al mismo a p = 250 bar, T = 55 °C, t = 15 min, y posteriormente los geles se expandieron. La concentración del agente reticulante (DVB) fue v = 1 % en moles. Los tres experimentos de espumación se llevaron a cabo a diferentes temperaturas. La espuma de la izquierda en la Figura 7 se obtuvo a una temperatura de T = 35 °C, la espuma central a T = 65 °C y la espuma de la derecha a T = 75 °C.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = 0,50, v_{DVB} = 1,00 % en moles

Ejemplo 2.3: Producción de nanoespumas de PS de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, se produjeron geles de PS como en el Ejemplo 2.1, posteriormente se pusieron en contacto con diferentes presiones de CO_2 y se espumaron a T = 65 °C después t = 15 min. La concentración del agente reticulante (DVB) fue v = 1 % en moles. En la Figura 8, la espuma de la izquierda muestra el resultado a una presión de CO_2 de p = 250 bar y la espuma de la derecha se obtuvo a una presión de CO_2 de p = 150 bar.

En ambos experimentos, los parámetros se seleccionan de manera que estén por encima de la brecha de miscibilidad binaria entre el CO_2 y la acetona.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = 0,50, v_{DVB} = 1,00 % en moles

Ejemplo 2.4: Producción de nanoespumas de PS de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, se produjeron geles de PS como en el Ejemplo 2.1, se pusieron en contacto con CO_2 a p = 250 bar, T = 60 °C, t = 15 min, y posteriormente se expandieron. La concentración del agente reticulante (DVB) fue v = 2 % en moles. La diferencia crucial de todos los experimentos de espumación precedentes fue la duración del procedimiento de expansión de 250 a 1 bar. La Figura 9 muestra la espuma obtenida con una duración de la expansión de $t_{exp} \approx 20$ s.

La composición del gel/espuma fue: σ_{AIBN} = 0,004, $\lambda_{Acetona}$ = 0,50, v_{DVB} = 2,00 % en moles

Ejemplo 3: Nanoespumas de cloruro de polivinilo (PVC); producción de una nanoespuma de PVC de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, una muestra de polímero de PVC convencional se hizo reaccionar con acetona para formar un gel de PVC saturado y posteriormente se espumó con CO_2. El CO_2 se añadió al gel en una celda de alta presión a p = 250 bar, T = 70 °C y t = 10 min, y el gel posteriormente se expandió. La Figura 10 muestra la estructura de la espuma en 2 aumentos diferentes.

La composición del gel/espuma fue: σ = desconocido, $\lambda_{Acetona}$ = saturado, v = desconocido, ρ = desconocido

Ejemplo 4: Nanoespumas de polietileno (PE): producción de una nanoespuma de PE de acuerdo con el método NF-GAFFEL.

Para este propósito, se hizo reaccionar una muestra de polímero de PE convencional con ciclohexano a 60 °C para formar un gel de PE saturado y posteriormente se espumó con CO_2. El CO_2 se añadió al gel en una celda de alta presión a p = 250 bar, T = 70 °C y t = 15 min, y el gel posteriormente se expandió. La Figura 11 muestra la estructura de la espuma en 2 aumentos diferentes.

La composición del gel/espuma fue: σ = desconocido, $\lambda_{Ciclohexano}$ = saturado, v = desconocido, ρ = desconocido

Ejemplo 5: Producción de 10 g de partículas nanoporosas de poliestireno

Para este propósito, se pusieron en contacto 10 g de partículas de poliestireno reticulado (diámetro medio ≈ 1 mm, 1 % en moles de DVB como agente reticulante) con 20 g de acetona en un recipiente cerrado durante 180 minutos a temperatura ambiente y presión normal. Mediante el uso de los diferentes índices de refracción del polímero y del gel polimérico, fue posible monitorear ópticamente cuando las partículas de poliestireno se inflaron completamente para formar el gel polimérico. Las partículas de gel de poliestireno eran dimensionalmente estables y tenían una forma cónica, pero, en comparación con el polímero inicial, eran deformables por una ligera acción mecánica. Las partículas de poliestireno infladas se llevaron luego a una atmósfera de CO_2 durante 90 minutos a 200 bar y 70 °C. Al liberar la presión, se formaron partículas de poliestireno nanoporoso que tienen un diámetro medio de 2 mm, que tienen una densidad < 0,30 g/cm^3 y tienen un diámetro medio de los nanoporos de < 500 nm (ver Figura 12).

Ejemplo 6: Determinación de la estructura de los materiales nanoporosos

Con el fin de visualizar la estructura de los materiales nanoporosos generados, primero se generó un borde de rotura nuevo. La muestra, con el borde de rotura hacia arriba, se fijó entonces sobre la placa de muestra. Para poder deducir la carga producida durante la medición, se usó laca conductora de plata para la fijación. Antes de que se pudieran llevar a cabo las imágenes, la muestra se recubrió con oro, de manera que no se podían producir efectos de carga local. Para este propósito, se usó el sistema de recubrimiento K950X junto con la unión de pulverización K350 de la compañía EMITECH. En todos los casos, la pulverización de oro tuvo lugar a una presión de argón de aproximadamente 10^{-2} mbar, con una corriente de 30 mA aplicada continuamente durante 30 segundos. El grosor de capa de la capa de oro aplicada de esta manera fue aproximadamente entre 5 y 15 nm. Las imágenes por microscopía electrónica se llevaron a cabo en un aparato SUPRA 40 VP de la compañía ZEISS. Con este aparato, son posibles tensiones de aceleración de hasta 30 kV y una resolución máxima de 1.3 nm. Las imágenes se registraron a una tensión de aceleración de 5 kV mediante el uso del detector InLens. Con el fin de determinar el diámetro medio de los poros y el grosor medio de las tramas de las espumas nano y microporosas, se seleccionó una imagen tomada por microscopía electrónica de barrido descrita y, mediante el uso del programa de computadora Datinf Measure, se midieron al menos 300 poros y tramas para garantizar unas estadísticas suficientemente buenas. Dado que sólo un número limitado de poros y tramas están presentes en cada imagen electrónica de barrido, se consulta una pluralidad de imágenes de microscopía electrónica de barrido para determinar el diámetro medio de los poros y las tramas. En este caso, se debe señalar que la ampliación de la imagen se selecciona de manera que el error al determinar la longitud permanezca lo más pequeño posible. En el apéndice de la Figura 13 se muestra un ejemplo. Las características de la invención descritas en la presente descripción, en los dibujos acompañantes y en las reivindicaciones pueden ser esenciales, tanto individualmente como en cualquier combinación, para implementar la invención en sus diversas modalidades.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un material polimérico micro y nanoporoso, en donde

(a) el material polimérico inicial se infla con un plastificante a una temperatura especificada de manera que cambia a un estado deformable viscoelástico,
(b) posteriormente, el polímero inflado se pone en contacto con un agente espumante a alta presión, y
(c) la presión se reduce de manera que el material polimérico micro y nanoporoso solidifica,

en donde el material polimérico micro y nanoporoso tiene un tamaño promedio de poros en el intervalo de 0,01 a 10 µm y una densidad en un intervalo de 10 a 300 kg/m^3 y en donde la media aritmética del grosor de las tramas entre los poros está en un intervalo de 5 a 50 nm, determinado como se describió en el Ejemplo 6 de la descripción, en donde los parámetros de presión y temperatura se seleccionan para estar por encima de la brecha de miscibilidad binaria del plastificante y del agente espumante y en donde el material poroso se produce mediante la expansión de geles poliméricos, en donde el agente espumante que escapa extrae el plastificante.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

(i) el material polimérico inicial consiste en uno o varios polímeros particularmente termoplásticos, preferentemente un polímero del grupo del polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), poliláctida (PL), polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonato (PC) y celofán; y/o
(ii) el plastificante se selecciona preferentemente de acetona y otros disolventes apróticos polares y alcanos de cadena corta, muy particularmente preferentemente acetona; y/o
(iii) la relación de masa del material polimérico inicial al plastificante es de 10:0,5 a 1:3, preferentemente de 10:2 a 1:1; y/o
(iv) el tiempo de inflado es de 0,1 s a 100 s, preferentemente de 1 s a 1 h.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa (b) se realiza a una temperatura especificada, en donde la temperatura especificada en las etapas (a) y (b), independientemente la una de la otra, está en un intervalo de 0 a 100 °C.

4. El método de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el inflado en la etapa (a) resulta en un empaque denso de látex de polímero que tiene preferentemente un tamaño medio de partícula en los intervalos micrométricos y nanométricos.

5. El método de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en un extrusor.

6. El método de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en la etapa (b)

(i) el agente espumante se selecciona de CO_2 y otros agentes espumantes que son completamente miscibles con el plastificante a alta presión, en particular alcanos de cadena corta como metano, etano, propano; y/o
(ii) el contacto se efectúa en un intervalo de 10 a 300 bar, preferentemente en un intervalo de 50 a 200 bar.

7. El método de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 y 6, en donde la reducción de presión en la etapa (c) tiene lugar dentro de 0,1 s a 60 s en los que el material polimérico se enfría y solidifica.

8. El método de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el material polimérico micro y nanoporoso obtenido tiene una densidad de 0,5 % a 50 % de la densidad del material polimérico inicial.

9. Un material polimérico micro o nanoporoso en donde el material polimérico micro o nanoporoso tiene un tamaño promedio de poros en el intervalo de 0,01 a 10 µm y una densidad en un intervalo de 10 a 300 kg/m^3 y en donde la media aritmética del grosor de las tramas entre los poros está en un intervalo de 5 a 50 nm, determinado como se describió en el Ejemplo 6 de la descripción, en donde el material polimérico se puede producir mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el material polimérico y/o el material inicial están parcialmente reticulados.

11. El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado porque la media aritmética del grosor de las tramas entre los poros está en un intervalo de 10 a 35 nm.

12. El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el material polimérico micro o nanoporoso no es soluble en su propio monómero.

13. El material polimérico micro o nanoporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el material polimérico micro o nanoporoso es de celda parcialmente cerrada.

14. Un cuerpo moldeado hecho de un material micro o nanoporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.

15. El cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque el cuerpo moldeado está sellado.

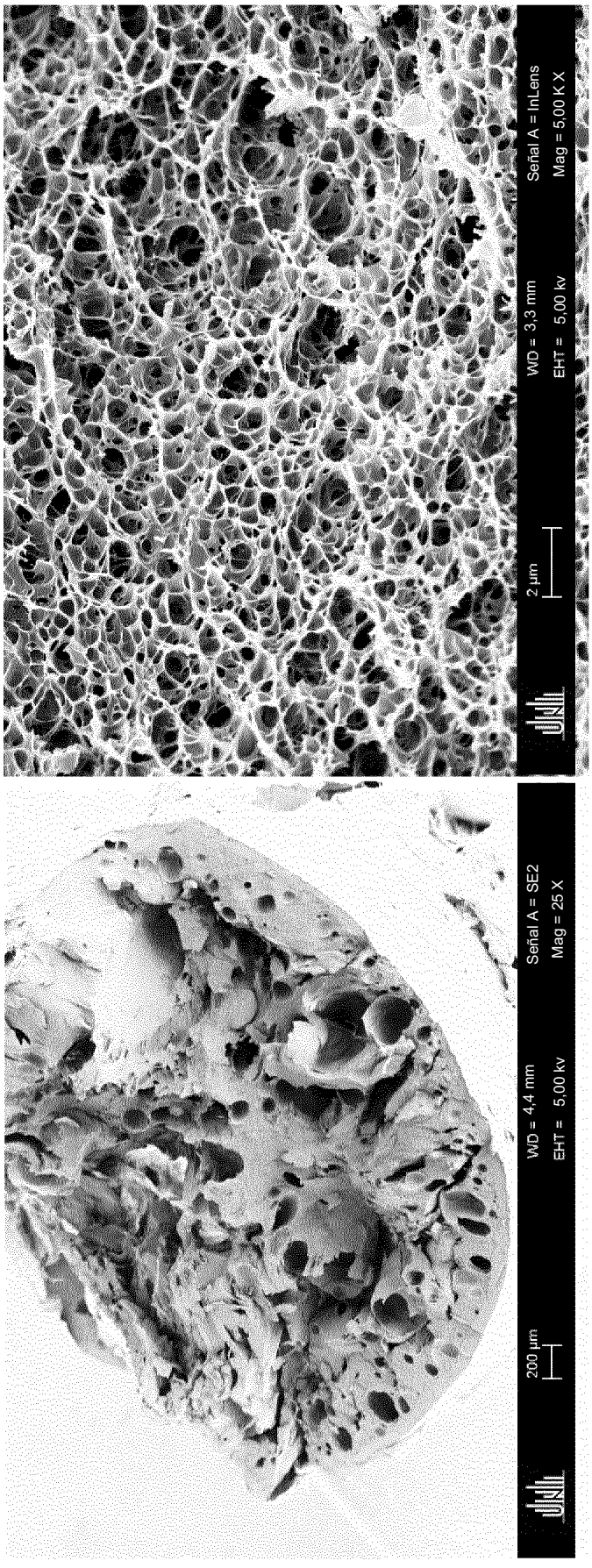
Señal A = InLens
Mag = 5,00 K X
WD = 3,3 mm
EHT = 5,00 kv
2 µm
Señal A = SE2
Mag = 25 X
WD = 4,4 mm
EHT = 5,00 kv
200 µm

Figura 1

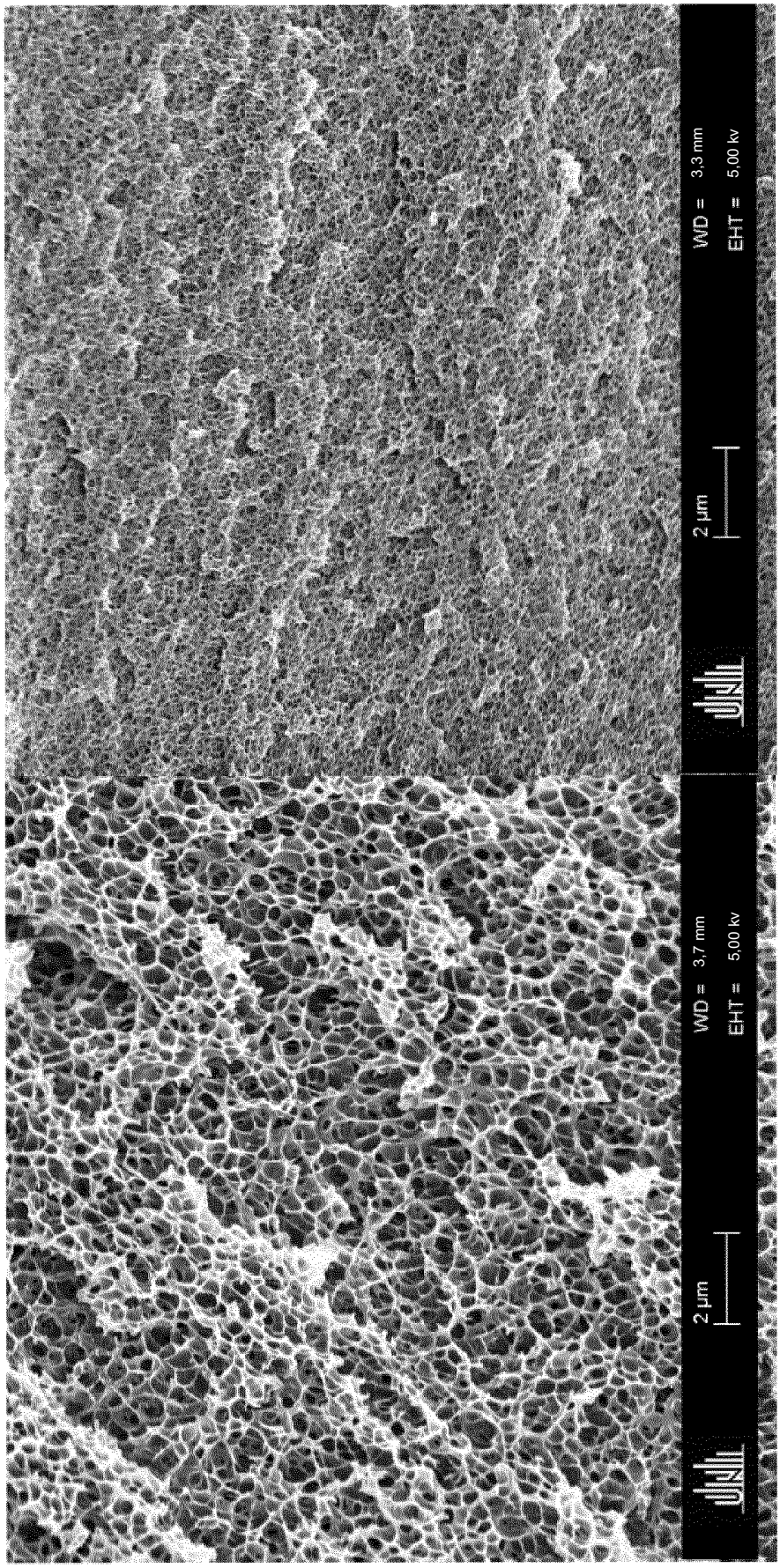

Figura 2

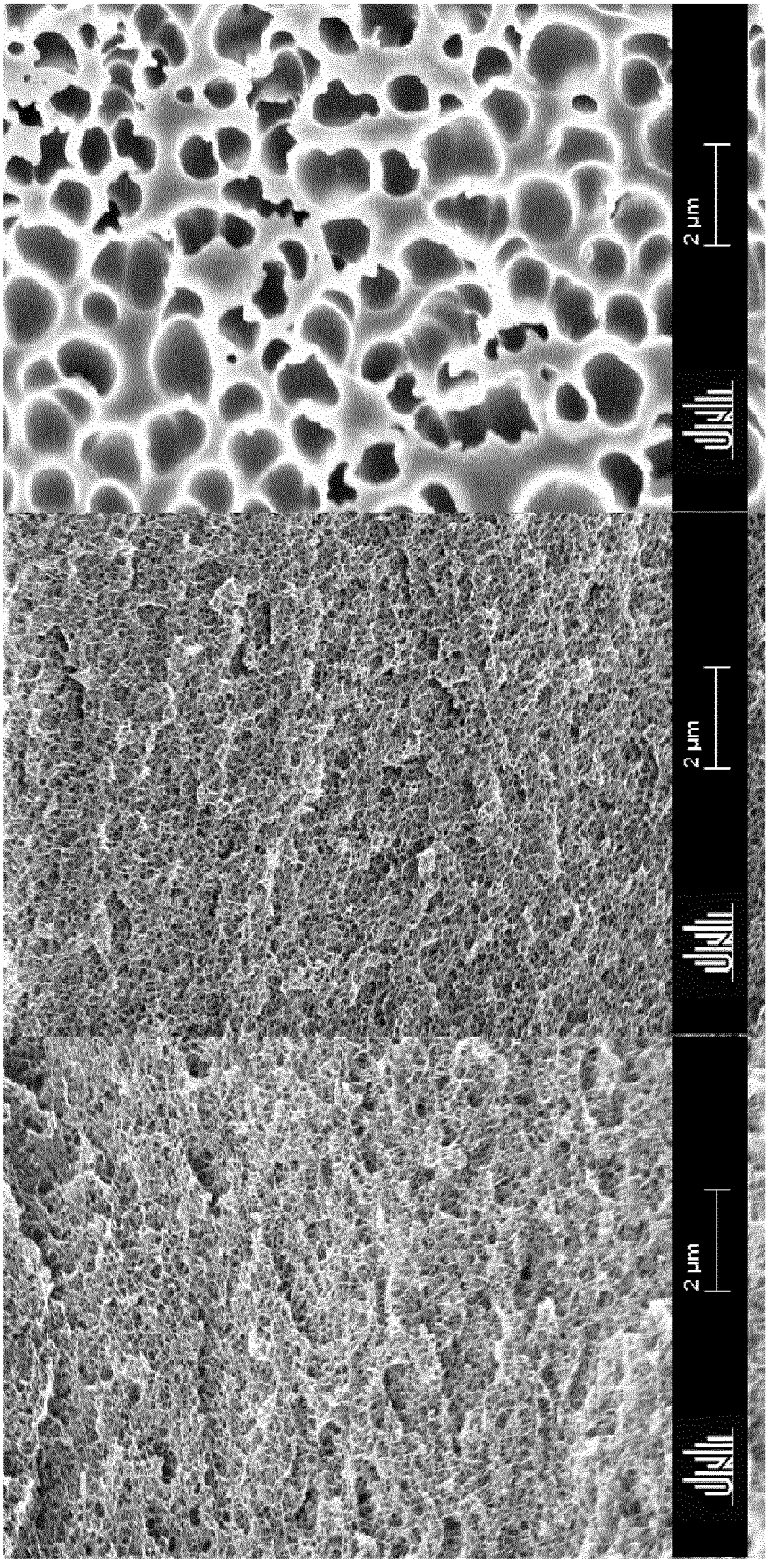

Figura 3

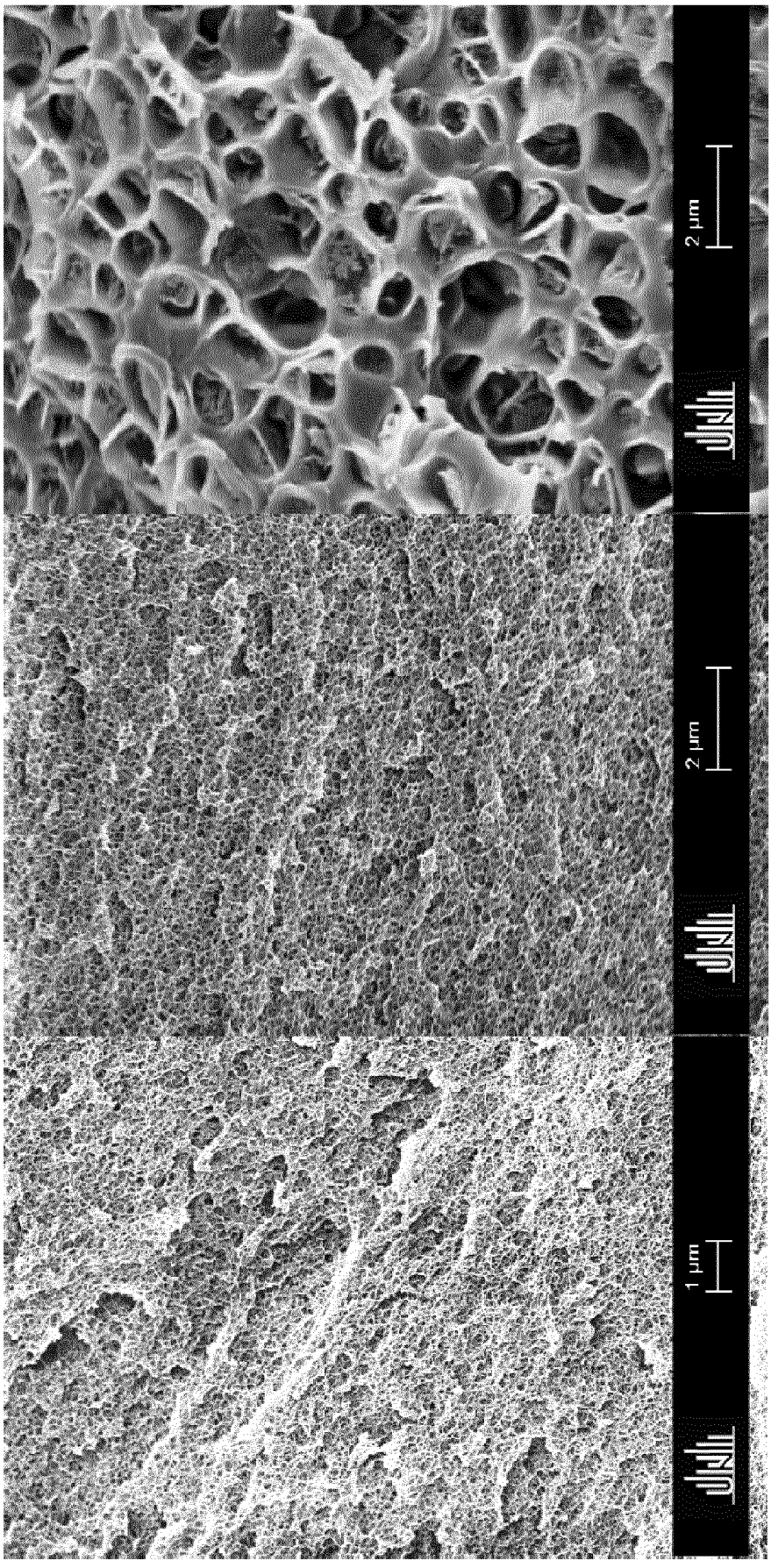

Figura 4

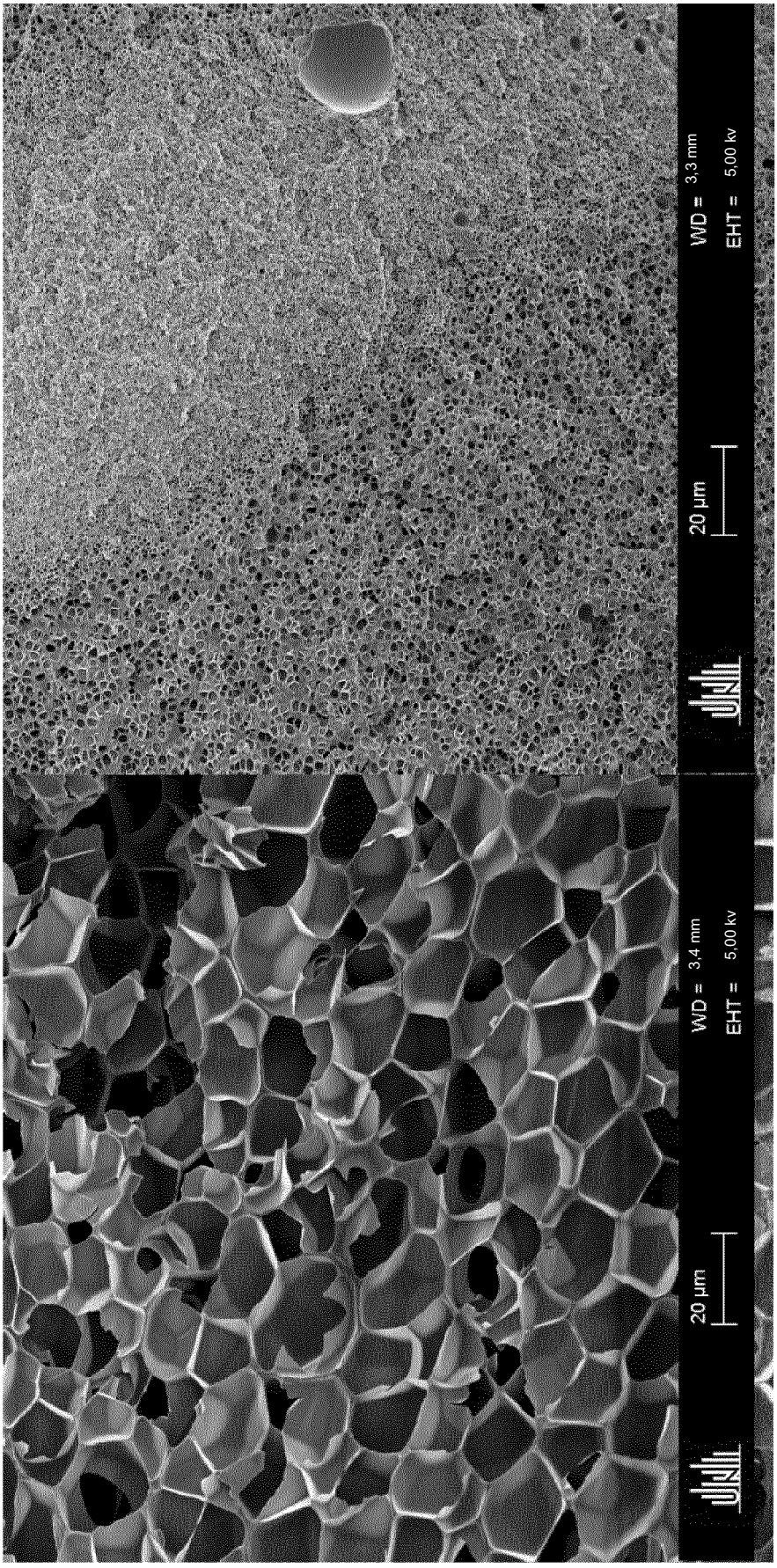

Figura 5

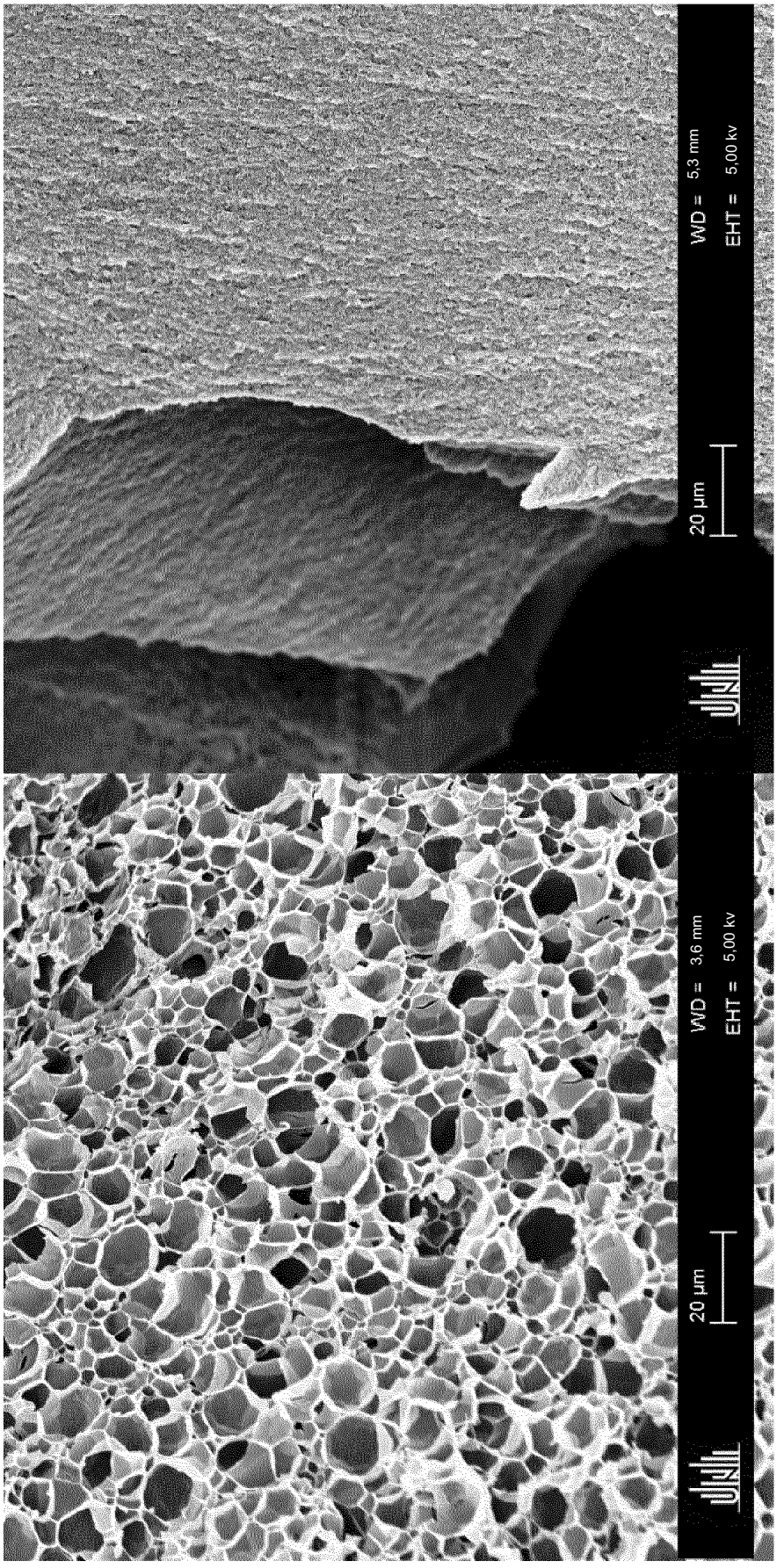

Figura 6

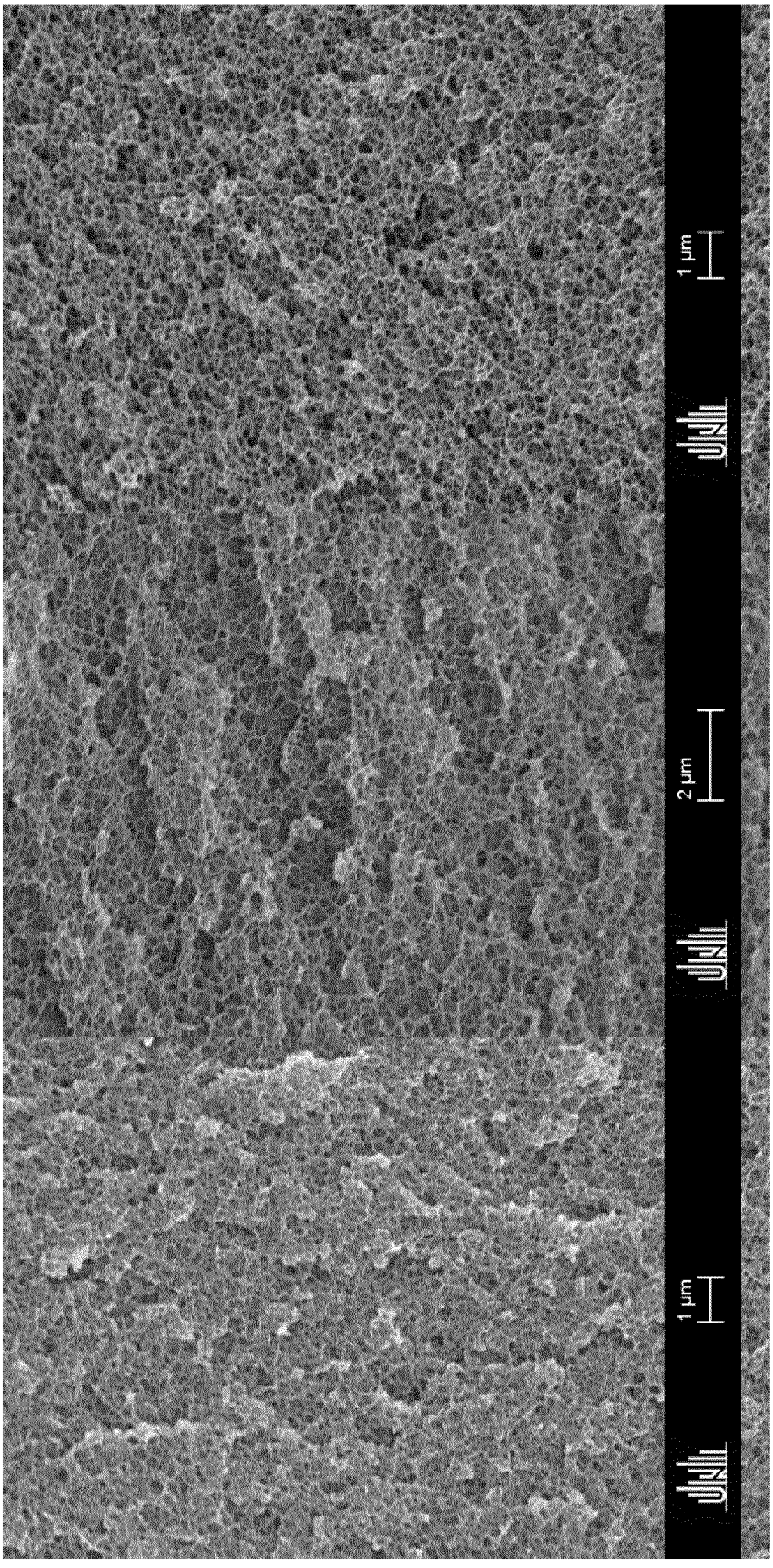

Figura 7

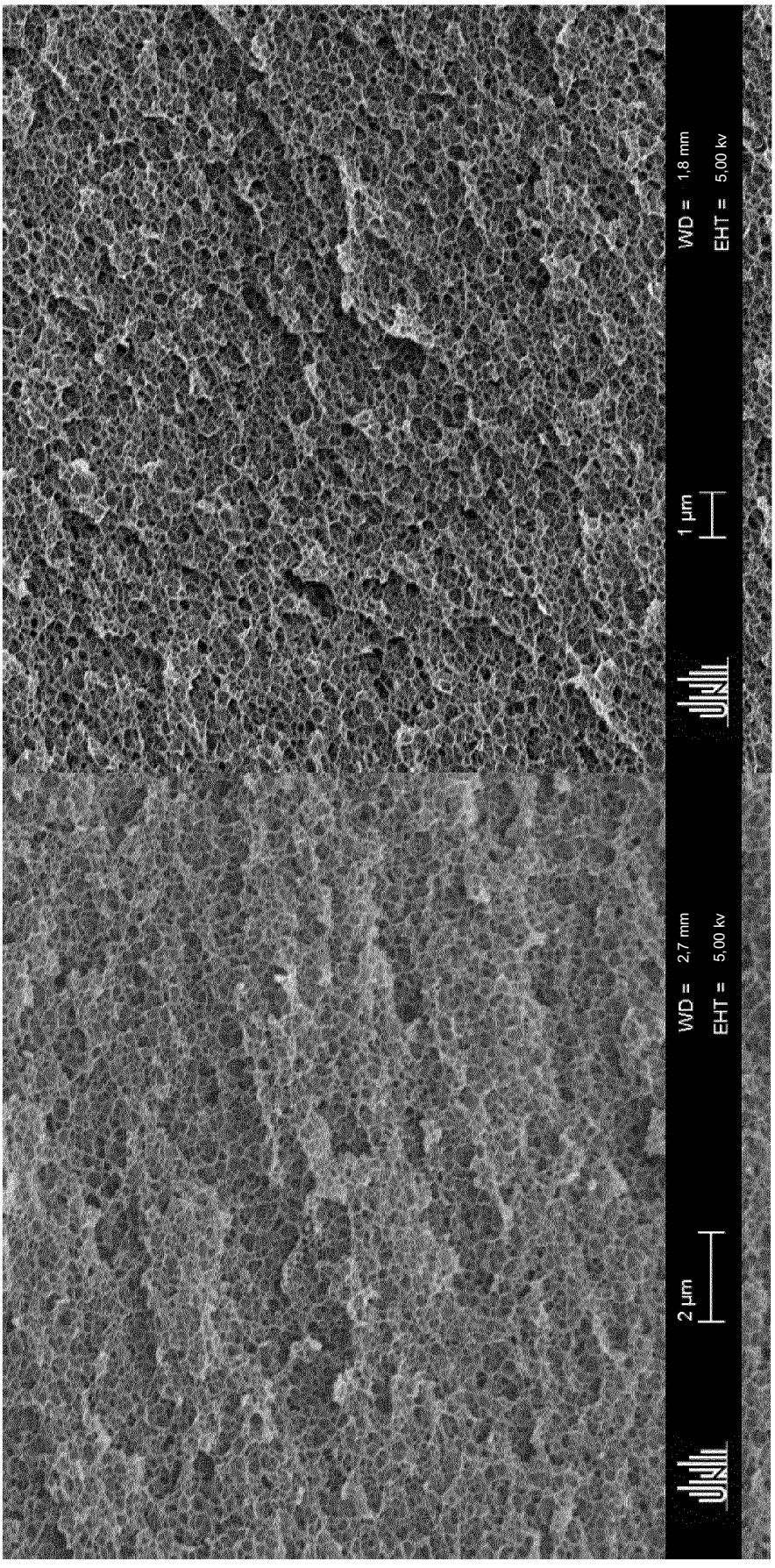

Figura 8

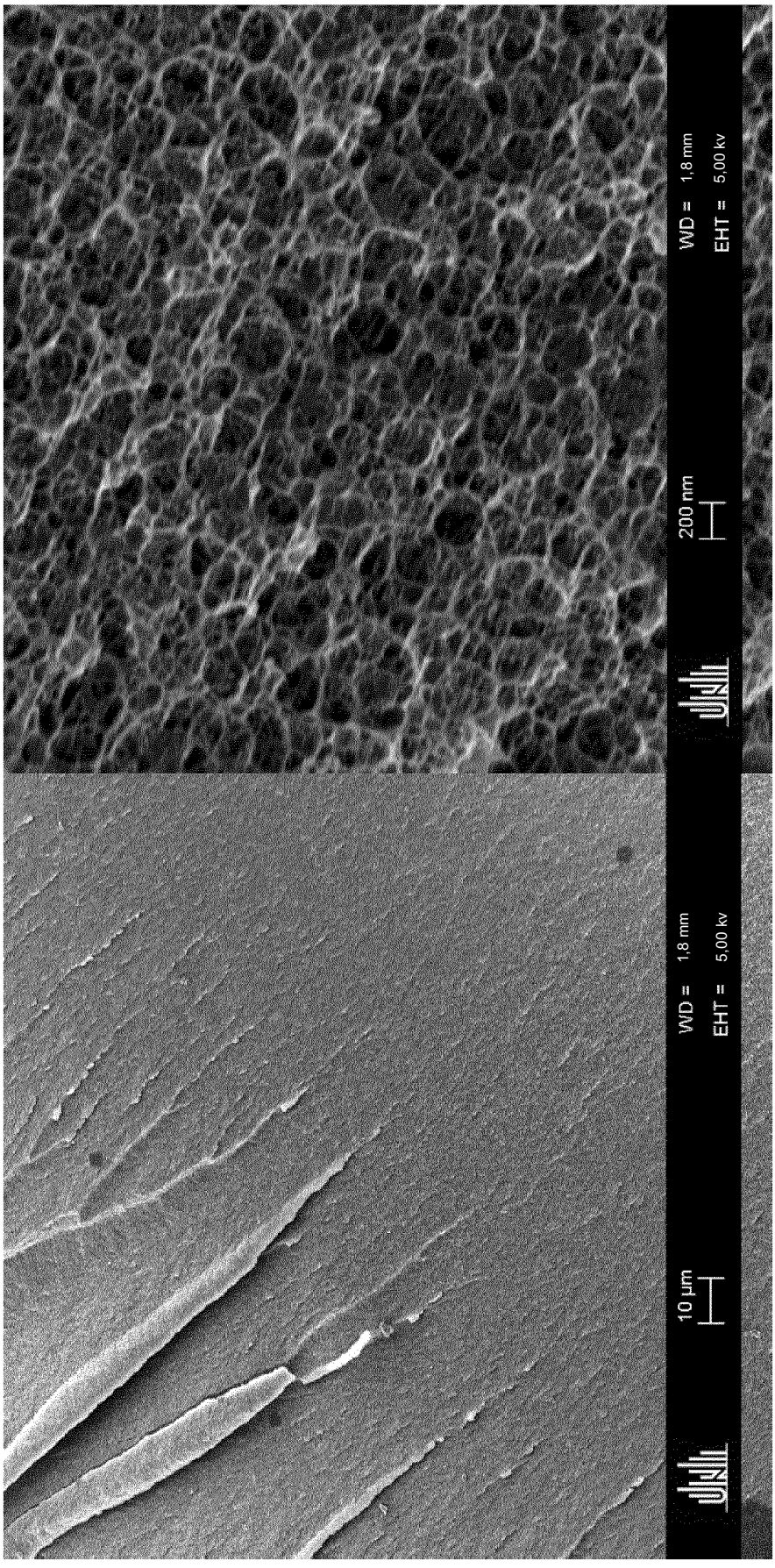

Figura 9

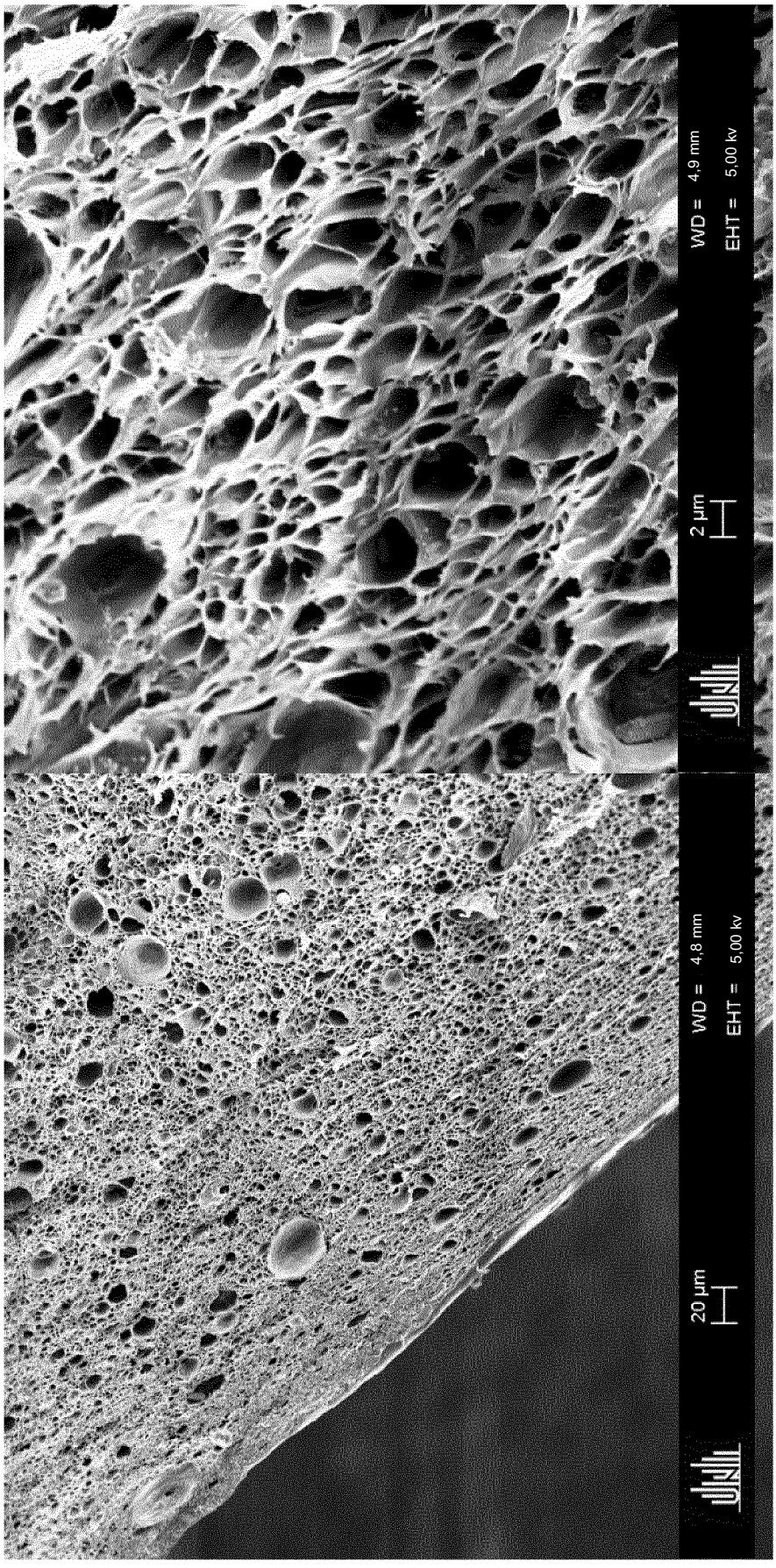

Figura 10

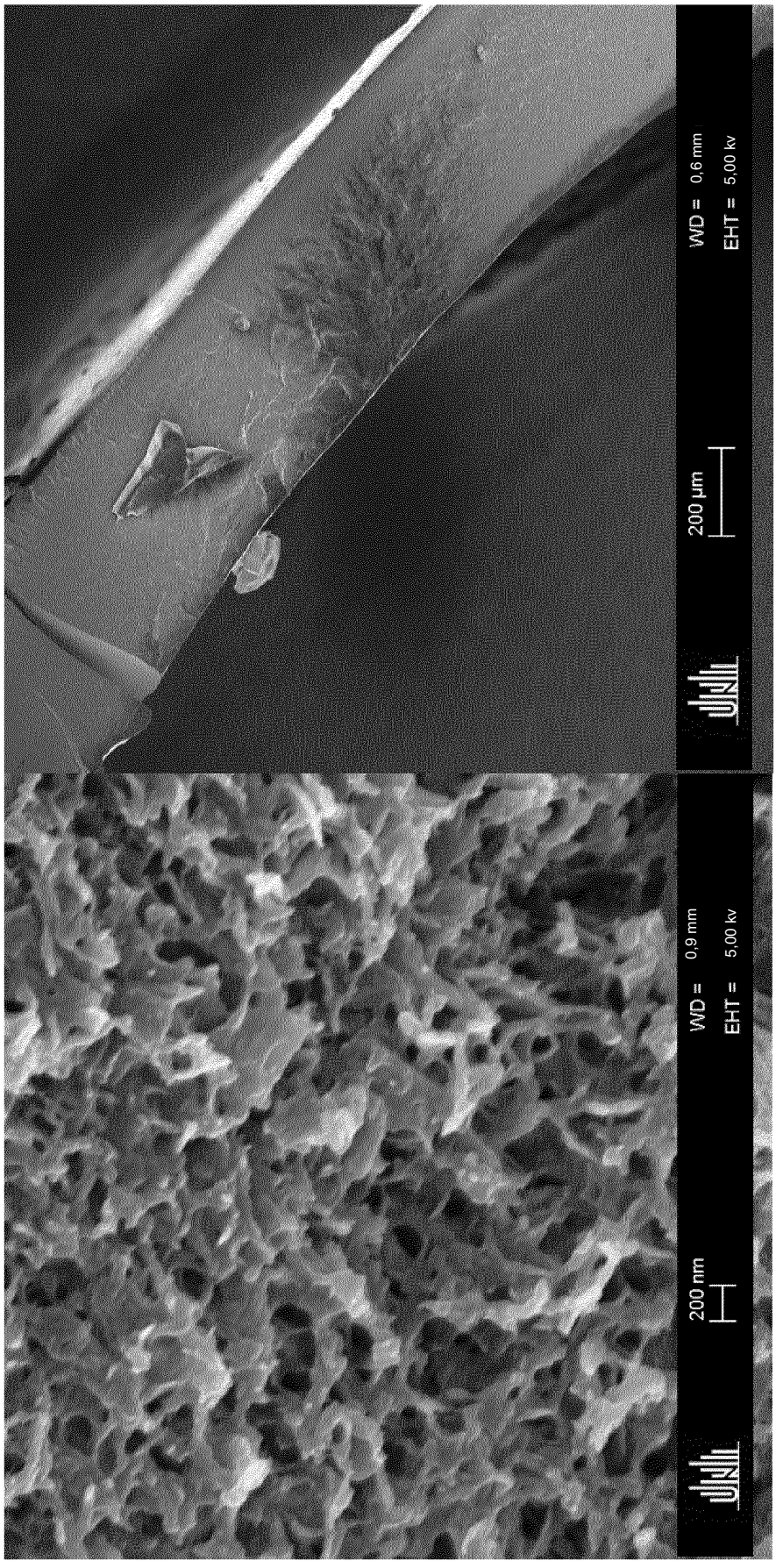

Figura 11

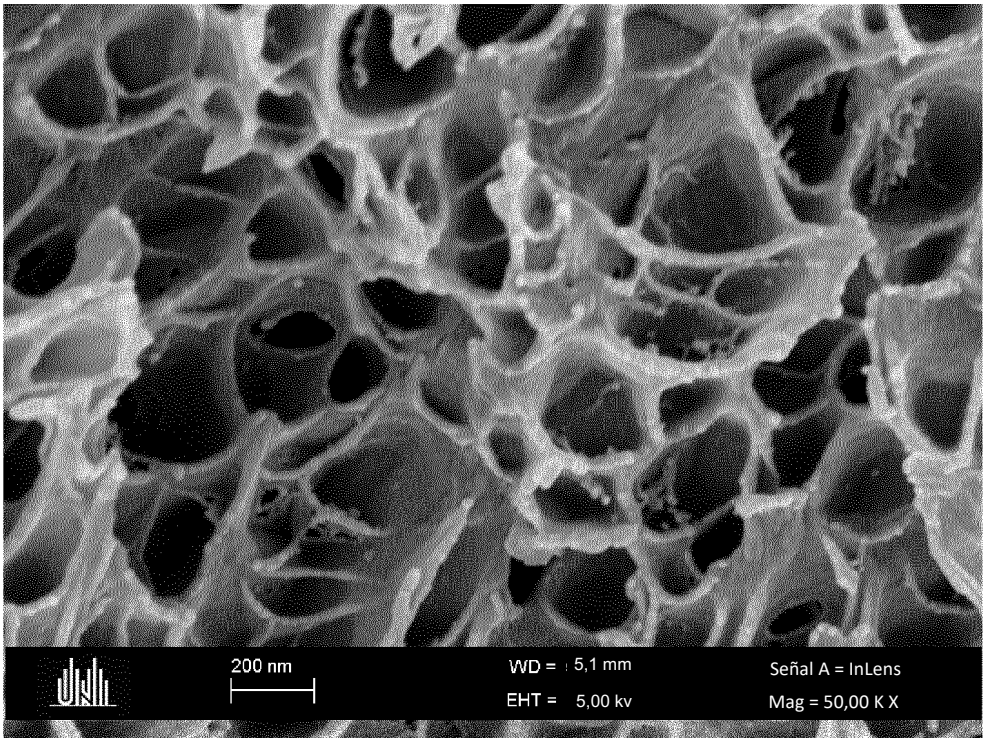

Figura 12

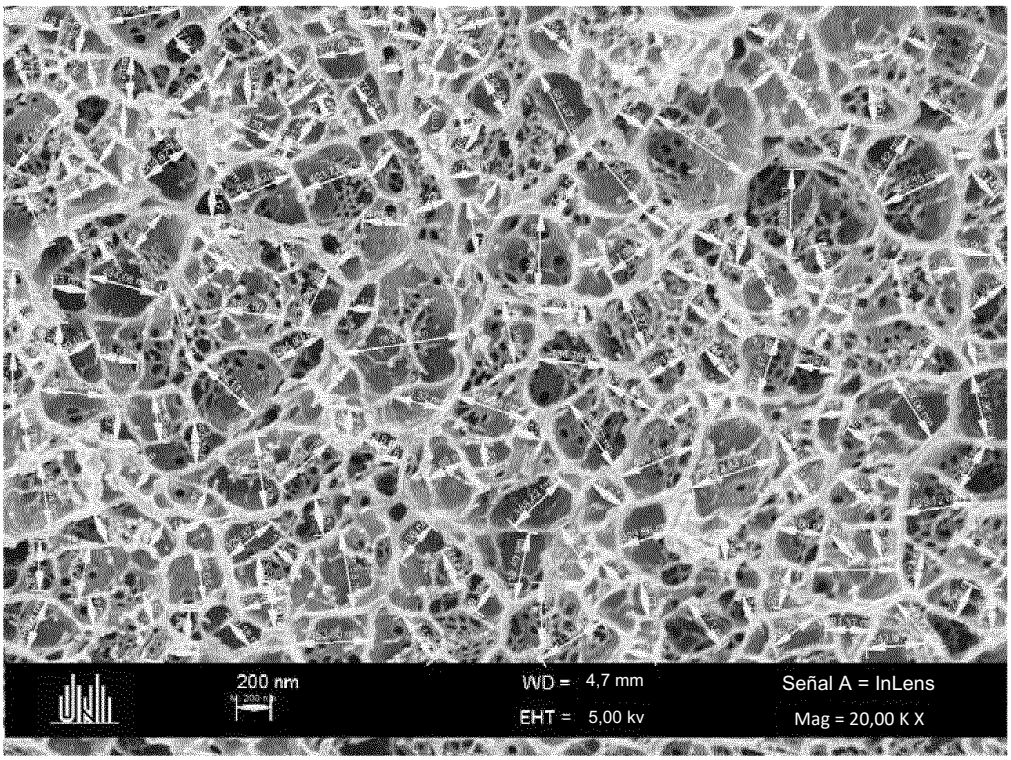

Figura 13