

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 115**

51 Int. Cl.:

B01D 15/36 (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09761676 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2291228**

54 Título: **Material poliHIPE de alta resistencia mecánica, su procedimiento de preparación, emulsión útil para su preparación y artículo constituido por este material**

30 Prioridad:

09.06.2008 FR 0853809

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BESNARD, OLIVIER;
PASQUINET, ERIC;
DELEUZE, HERVÉ;
BIROT, MARC y
AUDOUIN, FABRICE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 520 115 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 poliHIPE de alta resistencia mecánica, su procedimiento de preparación, emulsión útil para su preparación y artículo constituido por este material

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material poliHIPE que presenta, entre otras propiedades, la de tener una resistencia mecánica particularmente elevada.

Se refiere igualmente a un procedimiento y una emulsión que permiten preparar este material así como a un artículo u objeto constituido de forma total o parcial por este material.

El material poliHIPE según la invención es susceptible de encontrar aplicaciones en todos los campos en los que pueda presentar un interés la utilización de un material que asocie, a las propiedades inherentes a una estructura celular interconectada, una resistencia mecánica considerable.

En particular, es susceptible de ser utilizado en la fabricación de soportes de catalizadores para la catálisis heterogénea y, particularmente, foto-catalizadores de tipo dióxido de titanio o dióxido de estaño para la descontaminación de agua o de aire mediante foto-catálisis, la fabricación de filtros de partículas, fabricación de adsorbentes de iones metálicos para la purificación de agua, captadores de gases, por ejemplo, ozono, así como más generalmente, en todas las aplicaciones en las que se requiere la utilización de materiales en forma de bloques monolíticos de células abiertas e interconectadas.

Estado de la técnica anterior

Los materiales "poliHIPE" (de Polymerised High Internal Phase Emulsion) se obtienen mediante polimerización de una emulsión denominada HIPE (de High Internal Phase Emulsion) y que está compuesta:

- por una parte, por una fase externa o dispersante que está constituida esencialmente por monómeros polimerizables de un agente tensioactivo en solución en un disolvente, y

- por otra parte, por una fase interna o dispersada que representa normalmente un 74% o más en volumen total de la emulsión y que está constituida esencialmente por un disolvente no miscible con los monómeros polimerizables o un disolvente de la fase dispersante.

Después de la polimerización y eliminación del disolvente de la fase dispersada, se obtienen materiales de células abiertas en los que las células corresponden a la huella de las burbujas formadas por este disolvente en el transcurso de la preparación de la emulsión y están interconectadas por aberturas de tamaño más pequeño que las mismas, denominadas comúnmente con el término de poros.

Los materiales poliHIPE presentan una relación de volumen vacío/volumen lleno particularmente elevada y, por tanto, una densidad particularmente baja, así como una estructura celular isotrópica, esférica irregular, lo que los hace muy diferentes de los materiales polímeros alveolares clásicamente obtenidos por soplado o extrusión que se caracterizan por una estructura celular anisotrópica, orientada e irregular.

Teniendo en cuenta sus características, los materiales poliHIPE son objeto de un interés creciente y su utilización ha sido propuesta en numerosos campos entre los que se pueden citar la fabricación de artículos absorbentes desechables, artículos de aislamiento térmico, acústico, eléctrico o mecánico, membranas, filtros o incluso soportes para tintas, colorantes y catalizadores.

La gran mayoría de los materiales poliHIPE descritos en la bibliografía hasta la actualidad está representada por materiales obtenidos a partir de emulsiones HIPE "agua en aceite", es decir, que tienen como fase dispersante una fase orgánica y, como fase dispersada, una fase acuosa. En este caso, los monómeros polimerizables son monómeros hidrófobos, generalmente con una insaturación vinílica como estireno, divinilbenceno y aquilato de 2-etilhexilo.

Así, H. Deleuze et al. han mostrado, en la publicación Polymer 2005, 46, 9653-9663 [1], que los materiales poliHIPE a partir de monómeros hidrófobos de tipo estireno y divinilbenceno presentan, incluso con un grado de reticulación de 50%, un módulo Young de 9 MPa, o sea, un valor que se considera generalmente como demasiado bajo para ciertas aplicaciones.

Se conocen también materiales poliHIPE procedentes de emulsiones HIPE "aceite en agua", es decir, que tienen como fase dispersante una fase acuosa y, como fase dispersada, una fase orgánica. Así, por ejemplo, la solicitud internacional PCT publicada con el nº WO 2004/044041 [2] describe la utilización, para la fabricación de artículos de higiene absorbentes de emulsiones HIPE cuya fase dispersante es una fase acuosa y en la que se disuelven

monómeros polimerizables hidrófilos de tipo ácido acrílico y sus derivados, mientras que la fase dispersada está constituida por un aceite de silicona. Igualmente, P. Krajnc et al. describen, en la publicación Macromol. Rapid Comm. 2005, 26, 1289-1293 [3], la preparación de un polímero celular constituido por ácido acrílico reticulado mediante N,N'-metileno-bis(acrilamida) a partir de una emulsión HIPE de "aceite en agua". No obstante, todos estos trabajos conducen a materiales poliHIPE que tienen un poder expansor en medios acuosos pero que tienen una baja resistencia mecánica.

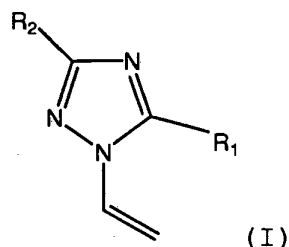
Por tanto, sería deseable disponer de materiales que, presentando siempre las ventajas propias de los materiales poliHIPE, tengan una resistencia mecánica elevada o, como mínimo, suficientemente elevada para su utilización en todas las aplicaciones que han sido propuestas para este tipo de materiales que puedan ser realmente previstas.

La presente invención tiene precisamente por objeto suministrar un material poliHIPE de elevada resistencia mecánica.

Exposición de la invención

La presente invención, por tanto, tiene como objeto en primer lugar un material poliHIPE que comprende en forma copolimerizada:

a) al menos un monómero de N-alqueniltriazol de fórmula general (I) siguiente:



en la que R_1 y R_2 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo -OH, -SH, -SO₃H, -NO₂, -NH₂, -COOH, -C_nF_{2n+1} en que n es un número entero de 1 a 12, un grupo hidrocarbonado alifático de C₁ a C₁₆, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre, o bien un grupo hidrocarbonado cíclico de C₃ a C₁₆ o heterocíclico de 3 a 16 miembros; y

b) al menos un monómero reticulante, en una relación en peso de monómero reticulante/monómero de N-alqueniltriazol de 1/100 a 60/100.

En lo que antecede y en lo que sigue:

* la expresión "grupo hidrocarbonado alifático de C₁ a C₁₆" indica cualquier hidrocarbonado, lineal o ramificado pero no cíclico, saturado o insaturado y que está formado por al menos un átomo de carbono y como máximo 16 átomos de carbono; por tanto, se puede tratar de un grupo alquilo (por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo), alquenilo (por ejemplo, etilenilo, propilenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, metilpentenilo o buta-1,3-dienilo) o bien incluso alquinilo (por ejemplo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo u octinilo); cuando este grupo está interrumpido con uno o varios átomos de oxígeno o azufre, esto significa que el o los átomos están intercalados entre dos átomos de carbono;

* la expresión "grupo hidrocarbonado cíclico de C₃ a C₁₆" indica cualquier grupo hidrocarbonado monocíclico o policíclico, saturado o insaturado y que está formado por al menos 3 átomos de carbono y como máximo 16 átomos de carbono; se puede tratar de un grupo no aromático, es decir, un grupo cicloalquilo (por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, norbornilo, biciclo[4.3.2]-undecilo, biciclo[4.4.0]decilo o adamantilo), ciclo-alquenilo o ciclo-alquinilo, pero se puede tratar igualmente de un grupo aromático, es decir, un grupo que se satisface la regla de Hückel y presenta un número de electrones deslocalizados igual a $4n + 2$ (por ejemplo, fenilo, bencilo, bifenilo, fenil-acetileno, pirenilo o antracenilo);

* la expresión "grupo hidrocarbonado heterocíclico de 3 a 16 miembros" indica un grupo hidrocarbonado cíclico como se acaba de definir pero en el que uno o varios átomos del ciclo o de los ciclos que lo constituyen están sustituidos con un heteroátomo, normalmente un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; en este caso igualmente se puede tratar de un grupo no aromático, es decir, un grupo heterocíclico (por ejemplo, tetrahidrodienilo, pirrolidinilo, tetrahydrofurilo, piperidinilo, dioxanilo o morfolinilo), heterocicloalquenilo o heterocicloalquinilo pero puede tratarse igualmente de un grupo heteroaromático (por ejemplo, furilo, pirrolilo, tienilo, oxazolilo, pirazolilo, tiazolilo, imidazolilo, triazolilo, piridinilo, piranilo, quinolenilo, pirazinilo o pirimidinilo).

De acuerdo con la invención, el monómero de N-alqueniitriazol se puede presentar en forma de una sal cuando R¹ y/o R² representan un grupo adecuado para formar una sal, lo que es particularmente el caso de los casos -OH, -SH, -SO₃H, -NH₂, -COOH y grupos heterociclos nitrogenados de tipo piperidinilo o morfolinilo. Esta sal puede ser un halogenuro, un hidróxido, una sal de ácido mineral (nitrato, por ejemplo) o una sal de ácido orgánico (acetato, por ejemplo) cuando el grupo salificable se presenta en forma de un catión (-NH³⁺, por ejemplo); no obstante, puede ser igualmente una sal de un metal alcalino o alcalinotérreo cuando el grupo salificable se presenta en forma de un anión (-SO₃⁻ o -COO⁻, por ejemplo).

Además, cuando R₁ y/o R₂ representan un grupo hidrocarbonado cíclico o heterocíclico y, más especialmente, cuando se trata de un grupo aromático o heteroaromático, entonces este grupo puede estar sustituido con uno o varios grupos polares de tipo -OH, -SH, -NH₂, -CO₂H o -SO₃H, de forma que se favorezca la solubilidad del monómero de N-alqueniitriazol en los disolventes polares.

De acuerdo con la invención, el monómero de N-alqueniitriazol de fórmula general (I) se escoge preferentemente entre monómeros en los que R₁ y R₂ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, -SH, -SO₃H, -NO₂, -NH₂, -COOH o -C_nF_{2n+1} en que n es como se definió anteriormente, siendo muy particularmente preferido el 1-vinil-1,2,4-triazol.

El monómero reticulante, se escoge preferentemente entre compuestos polivinílicos solubles en disolventes polares como agua, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetonitrilo y sus mezclas.

Incluso mejor, se trata de un compuesto polivinílico soluble en agua como, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, N,N'-metilenobis(acrilamida), N,N'-etilenobis(acrilamida), N,N'-trimetilenobis(acrilamida), N,N'-metilenobis(metacrilamida) y N,N'-etilenobis(metacrilamida), siendo muy particularmente preferido N,N'-metilenobis(acrilamida).

De acuerdo con la invención, la relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniitriazol es, preferentemente, de 1/100 a 2/100 e incluso mejor 3/100 a 10/100 que corresponde, en este último caso, a un grado de reticulación de monómero N-alqueniitriazol de 3 a 10%.

El material según la invención puede ser preparado mediante un procedimiento que comprende etapas que consisten en:

a) formar una emulsión entre:

- una primera fase, denominada fase dispersante, que comprende el monómero de N-alqueniitriazol de fórmula general (I) y el monómero reticulante, en una relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniitriazol de 1/100 a 60/100, un agente tensioactivo, un iniciador (o cebador) de polimerización y, eventualmente, un disolvente de los monómeros N-alqueniitriazol y reticulante, y

- una segunda fase, denominada fase dispersada, que comprende un disolvente inmiscible con dichos monómeros y/o en su caso, con el disolvente de la primera fase;

b) polimerizar la emulsión obtenida en la etapa a) hasta la obtención de un material sólido;

c) lavar y secar el material obtenido en la etapa b).

Según una disposición preferida de la invención la fase dispersante comprende, además del monómero de N-alqueniitriazol de fórmula general (I), el monómero reticulante, el agente tensioactivo y el iniciador de reticulación, un disolvente polar como agua, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetonitrilo o una mezcla de éstos, mientras que la fase dispersada comprende un disolvente apolar.

En este caso, la relación en peso de disolvente polar a monómero de N-alqueniitriazol es, preferentemente, de 1/3 a 4/1 y, incluso mejor, de 0,8/1 a 2/1, mientras que la relación en peso de disolvente apolar a dicho monómero es ventajosamente de 1/1 a 10/1, preferentemente de 1/1 a 6/1 y, incluso mejor, de 1,5/1 a 5/1.

Adicionalmente, se prefiere que la emulsión sea una emulsión de "aceite en agua", es decir, que el disolvente de la fase dispersante sea agua, preferentemente destilada, o una mezcla de agua y otro disolvente polar, mientras que el disolvente de la dispersada es un alcano largo, es decir C₆ a C₃₂, ventajosamente un dodecano o un tetradecano.

De acuerdo con la invención, el agente tensioactivo es, preferentemente, un tensioactivo no iónico, en cuyo caso puede ser escogido particularmente etoxilatos de alquilos, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de aminas grasas, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de oxoalcoholes, etoxilatos de alquilfenoles como, por ejemplo, etoxilatos de octifenol y nonilfenol, polímeros complejos de poli(óxidos de etileno) y polipropileno, copolímeros de bloques de óxidos de polietileno y polipropileno como, por ejemplo, copolímeros tribloques PEO-PPO-PEO,

condensados de óxido de etileno y propileno en alcoholes grasos, monoésteres (monolaurato, monomiristato, monoestearato, monopalmitato, monooleato, etc.) y poliésteres de ácidos grasos y sorbitán, monoésteres (monolaurato, monomiristato, monoestearato, monopalmitato, monooleato, etc.) y poliésteres de ácidos grasos y glicerol, monoésteres de polioxietileno-sorbitán y sus mezclas.

Agentes tensioactivos que se ha puesto de manifiesto que son particularmente convenientes son, por ejemplo, monoésteres de polioxietileno-sorbitán conocidos con el nombre comercial Tween®, etoxilatos de alcoholes grasos conocidos con el nombre comercial Brij®, etoxilatos de alquifenoles conocidos con el nombre comercial Igepal®, copolímeros tribloques PEO-PPO-PEO como los conocidos con el nombre comercial Pluronic® y sus mezclas.

Cualquiera que sea el agente tensioactivo utilizado, la relación en peso de este agente respecto al monómero de N-alqueniltriazol es ventajosamente de 0,2/1 a 1/1, preferentemente de 0,25/1 a 0,8/1 y, incluso mejor, de 0,3/1 a 0,6/1.

El iniciador de polimerización es, preferentemente, un iniciador de polimerización por radicales, en cuyo caso puede ser escogido entre todos los compuestos conocidos por ser adecuados para iniciar una polimerización de tipo radicalaria. No obstante, es preferido que se trate de un compuesto soluble en los disolventes polares como peroxodisulfato de potasio, diclorato de 2,2'-azobis(2-metil-propionamida) y ciertos peróxidos orgánicos como peróxido de benzoilo.

En todo caso, el iniciador de polimerización está presente ventajosamente en la emulsión en una relación en peso respecto al monómero de N-alqueniltriazol de 0,5/100 a 10/100, preferentemente de 2/100 a 8/100 e incluso mejor de 4/100 a 6/100.

De acuerdo con la invención, la emulsión puede ser preparada por medio de cualquier dispositivo que permita realizar una emulsión entre dos fases de naturaleza diferente. Así, por ejemplo, una emulsión de bajo volumen puede ser preparada por medio de un agitador de tipo de vortical (siendo colocados entonces los constituyentes de la emulsión en tubo de ensayo), mientras que una emulsión de volumen más considerable puede ser realizada en un reactor provisto de un sistema de agitación mecánica o bien por medio de un sistema de dos jeringas asociadas entre ellas y puestas en marcha mediante una bomba para jeringas.

La polimerización en emulsión se realiza preferentemente en caliente, es decir, a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero que no sobrepase los 100 °C, normalmente de 40 a 80 °C. Generalmente se realiza después de verter la emulsión en un molde, ventajosamente de politetrafluoroetileno (Teflon®) de forma y dimensiones correspondientes a las que deben ser presentadas por el material final en función del uso al que esté destinado. Preferentemente, este molde está herméticamente cerrado con el fin de evitar la evaporación de los disolventes volátiles así como una eventual contaminación de la emulsión en el transcurso de la polimerización. El tiempo necesario para que la polimerización de la emulsión conduzca a un material sólido es normalmente de aproximadamente 12 a 48 horas.

El material sólido obtenido al final de la polimerización, una vez desmoldeado si la polimerización se realiza en un molde, se lava para eliminar todos los constituyentes que no se hayan polimerizado, es decir, los monómeros que no hayan reaccionado, el agente tensioactivo, los productos de transformación del iniciador de polimerización, el disolvente de la fase dispersada y, en su caso, el disolvente de la fase dispersante. Este lavado se realiza, preferentemente, utilizando sucesivamente varios disolventes diferentes o mezclas diferentes de disolventes. En particular, este lavado se puede realizar en un extractor de tipo soxhlet utilizando sucesivamente etanol, agua destilada, una mezcla de agua destilada/etanol o acetona, siendo preferido un lavado con etanol seguido de un lavado con acetona.

Seguidamente, el material así lavado se seca, preferentemente bajo vacío a una temperatura de 20 a 150 °C y, incluso mejor, de 40 a 80 °C.

La invención tiene, incluso, por objeto una emulsión útil para la preparación de un material poliHIPE como se definió anteriormente, que comprende:

- una primera fase que comprende el monómero de N-alqueniltriazol de fórmula general (I) y el monómero reticulante, en una relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniltriazol de 1/100 a 60/100, un agente tensioactivo, un iniciador de polimerización y, eventualmente, un disolvente de monómeros de N-alqueniltriazol y reticulante, y

- una segunda fase que comprende un disolvente inmiscible con dichos monómeros y/o, en su caso, con el disolvente de la primera fase.

En esta emulsión, las características preferidas del monómero de N-alqueniltriazol, del monómero reticulante, del agente tensioactivo, del iniciador de polimerización y de los disolventes son iguales que las anteriormente para el material poliHIPE según la invención y su procedimiento de preparación. Las proporciones de estos diferentes componentes son las mismas.

El material poliHIPE según la invención numerosas ventajas. En efecto, es rígido, termoestable, homogéneo y particularmente resistente incluso con un bajo grado de reticulación. Así, es capaz de soportar fuertes tensiones y puede ser fabricado, por ejemplo, a partir de un bloque monolítico sin ser deteriorado.

Por tanto, es muy particularmente útil para fabricar artículos que deban presentar a la vez una estructura de células abiertas e interconectadas y ser capaces de resistir a tensiones mecánicas y/o térmicas, como por ejemplo, soportes de catalizador para catálisis heterogénea, filtros en forma de partículas, adsorbentes de iones metálicos o detectores de gases.

Además de ello, puede ser fabricado mediante un procedimiento que es relativamente simple llevar a cabo y sólo utiliza compuestos que están disponibles en el comercio o bien son fácilmente sintetizados por un experto en la técnica. A este respecto, es conveniente apreciar que la síntesis de N-acetiltriazaol de fórmula general (I) se describe en la patente US-A-5.646.293 [4] y que por tanto es perfectamente conocido por un experto en la técnica.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor mediante la lectura del complemento de descripción que sigue, que se refiere a ejemplos de preparación de emulsiones útiles para la preparación de materiales poliHIPE según la invención, así como ejemplos de realización de materiales poliHIPE según la invención a partir de estas emulsiones y la demostración de sus propiedades.

Debe entenderse que estos ejemplos sólo se proporcionan a modo de ilustraciones del objeto de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un primer ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 2 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un segundo ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 3 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un tercer ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 4 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un cuarto ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 5 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un quinto ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 6 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un sexto ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 7 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un séptimo ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 8 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un octavo ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 9 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un noveno ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 10 representa una fotografía tomada con microscopio electrónico de exploración con un aumento x 750, de un décimo ejemplo de material poliHIPE según la invención.

La figura 11 representa una curva de tensión-deformación y del módulo Young obtenidos sometiendo cuatro muestras de un undécimo ejemplo de material poliHIPE según la invención a un ensayo de compresión.

La figura 12 representa el termograma obtenido sometiendo el material poliHIPE mostrado en la figura 4 a un análisis termogravimétrico.

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLO 1: Preparación de emulsiones por medio vortex

Se realizan diez emulsiones basadas en 1-vinil-1,2,4-triazol, indicadas seguidamente como emulsiones 1 a 10,

procediendo de la manera siguiente.

Se introducen en un tubo de ensayo:

- 5 * 1-vinil-1,2,4-triazol, indicado seguidamente VT (Interchim, ref. BE893),
 * agua destilada,
 * peroxodisulfato de potasio, $K_2S_2O_8$,
 10 * N-metilenobis(acrilamida), indicado seguidamente como MBA (Sigma-Aldrich, ref. 148326),
 * un agente tensioactivo (TA) escogido entre:
- 15 - un monolaurato de polioxietileno-sorbitán, indicado seguidamente como T1 (Sigma-Aldrich, Tween® 20),
 - un éter de polioxietileno y oleilo, indicado seguidamente como T3 (Sigma-Aldrich, Brij® 98),
 - un éter de polioxietileno y nonilfenol, indicado seguidamente como T4 (Sigma-Aldrich, Igepal® CO-890),
 20 - un copolímero tribloques PEO-PPO-PEO con 80% de PEO, indicado seguidamente como T5 (Sigma-Aldrich, Pluronic® F108),
 - mezclas de T1/T4, T3/T4 y T4/T5, y finalmente
- 25 * un disolvente inmiscible con agua escogido entre n-dodecano $C_{12}H_{26}$ y n-tetradecano $C_{14}H_{30}$.

Seguidamente se agita este tubo por medio un vórtex (Bioblock Scientific, modelo Top-Mix®) durante 30 minutos para obtener una emulsión blanca opaca estable.

La tabla siguiente indica, para cada una de las emulsiones 1 a 10, las cantidades expresadas en miligramos de VT, MBA, $K_2S_2O_8$ y agua destilada utilizadas, el tipo de agente tensioactivo y el tipo de disolvente inmiscible con agua empleados así como sus cantidades, igualmente expresadas en miligramos.

Tabla I

Emulsión	VT	MBA	$K_2S_2O_8$	TA(mg)	H ₂ O	Disolvente inmiscible con agua (mg)
1	200	10	10	T1 (80)	200	$C_{12}H_{26}$ (1600)
2	200	10	10	T3 (80)	200	$C_{12}H_{26}$ (1600)
3	200	10	10	T4 (80)	200	$C_{12}H_{26}$ (1600)
4	100	10	10	T4 (80)	300	$C_{12}H_{26}$ (1600)
5	200	10	10	T4 (80)	200	$C_{12}H_{26}$ (1600)
6	600	30	30	T4 (240)	600	$C_{12}H_{26}$ (4200)
7	600	30	30	T4 (240)	600	$C_{14}H_{30}$ (1600)
8	400	20	20	T1+T4 (60+60)	400	$C_{12}H_{26}$ (1600)
9	400	20	20	T3+T4 (60+60)	400	$C_{12}H_{26}$ (1600)
10	400	20	20	T4+T5 (90+30)	400	$C_{12}H_{26}$ (1600)

EJEMPLO 2: Preparación de emulsiones en un reactor provisto de agitación mecánica

Se realizan dos emulsiones basadas en 1-vinil-1,2,4-triazol, indicadas seguidamente como emulsiones 11 y 12, procediendo de la manera siguiente.

Se introducen en un reactor provisto de agitación mecánica, en este caso una paleta en forma de D, 1-vinil-1,2,4-triazol, agua destilada, peroxodisulfato de potasio y N,N'-metileno-bis(acrilamida). Manteniendo siempre el medio en agitación, se añade n-dodecano gota a gota y seguidamente se prosigue la agitación durante 1 hora para obtener una emulsión blanca opaca estable.

La tabla II siguiente indica, para cada una de las emulsiones 11 y 12, las cantidades, expresadas en gramos, de VT, MBA, $K_2S_2O_8$, agente tensioactivo, agua destilada y n-dodecano utilizadas.

Tabla II

Emulsión	VT	MBA	K ₂ S ₂ O ₈	T3+T4	H ₂ O	C ₁₂ H ₂₆
11	8	0,4	0,4	2,4+2,4	5,3	32
12	10	0,5	0,5	3+3	10	40

EJEMPLO 3: Preparación de emulsiones por medio de una bomba para jeringas

Se realizan seis emulsiones basadas en 1-vinil-1,2,4-triazol, indicadas seguidamente como emulsiones 13 a 18, procediendo de la forma siguiente.

Se ponen en una solución en un vaso, bajo agitación magnética, 1-vinil-1,2,4-triazol, agua destilada, N,N'-metilenobis(acrilamida) y un iniciador de polimerización escogido entre:

- peroxodisulfato de potasio,

- peróxido de benzoilo, indicado seguidamente como PB, y

- diclorato de 2,2'-azobis(2-metil-propionamida), indicado seguidamente como V-50, (Wako Chemicals, V-50).

Se vierte esta solución así como n-dodecano en el tubo de una primera jeringa de 60 ml. Esta jeringa está conectada a una segunda jeringa que está vacía, cuyo pistón bajado y que está equipada con un tubo de 4 mm de diámetro y 20 mm de longitud. Se fijan las dos jeringas así conectadas sobre una bomba para jeringas. El tiempo de emulsificación se fija en 25 minutos.

La tabla III indica, para cada una de las emulsiones 13 a 18, las cantidades, expresadas en gramos, de VT, MBA, agua destilada y dodecano utilizadas, el tipo de iniciador de polimerización y el tipo de agente tensioactivo utilizados así como sus cantidades, igualmente expresadas en gramos.

Tabla III

Emulsión	VT	MBA	Iniciador (g)	TA (g)	H ₂ O	C ₁₂ H ₂₆
13	6	0,3	K ₂ S ₂ O ₈ (0,3)	T4 (3)	6	24
14	6	0,3	K ₂ S ₂ O ₈ (0,3)	T3+T4 (1,5+1,5)	6	10
15	6	0,3	K ₂ S ₂ O ₈ (0,3)	T4 (3)	6	10
16	6	0,3	PE (0,3)	T3+T4 (1,5+1,5)	6	24
17	6	0,3	V-50 (0,3)	T3+T4 (1,5+1,5)	6	10
18	6	0,3	V-50 (0,3)	T4 (3)	6	10

EJEMPLO 4: Preparación de materiales poliHIPE según la invención

Se realizan once materiales poliHIPE de 1-vinil-1,2,4-triazol reticulado al 5% en peso de N,N'-metileno-bis(acrilamida) indicados seguidamente como materiales 19 a 28, procediendo de la manera siguiente.

Se vierte una emulsión preparada según los ejemplos 1 a 3 en un molde de Teflón®, se cierra el molde y se calienta a 60 °C durante 24 horas. Después de esto, se desmoldea el material presente en el molde, se lava en un dispositivo Soxhlet con etanol durante 48 horas, seguidamente con acetona durante 24 horas y se seca bajo vacío a 55 °C durante 5 días.

La tabla IV indica para cada uno de los materiales 19 a 28, la emulsión a partir de la cual se realizan, las dimensiones internas del molde en el que es vertida esta emulsión y la porosidad presentada por el material al final de su secado. Esta porosidad fue determinada mediante porosimetría por intrusión de mercurio.

Tabla IV

Material	Emulsión utilizada	Dimensiones internas del molde	Porosidad del material
19	6	φ = 15 mm H = 30 mm	66%
20	7	φ = 15 mm H = 30 mm	69%

21	12	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	86%
22	13	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	80%
23	14	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	68%
24	16	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	75%
25	17	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	72%
26	15	$\phi = 32 \text{ mm}$ $H = 110 \text{ mm}$	70%
27	16	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	75%
28	17	$\phi = 15 \text{ mm}$ $H = 30 \text{ mm}$	72%

Las figuras 1 a 10, que corresponden a fotografías de los materiales 19 a 28, tomadas con microscopio electrónico de exploración con aumentos de x 750 a x 7500 según el caso, muestran la estructura de celdas abiertas e interconectadas presentada por estos materiales.

5

EJEMPLO 5: Propiedades de los materiales poliHIPE según la invención

5.1 Resistencia mecánica:

10 Se realizan muestras de un material poliHIPE de 1-vinil-1,2,4-triazol reticulado al 5% en peso de N,N'-metilobis(acrilamida) y procediendo como se describió en el ejemplo 4 anterior, pero utilizando como emulsión la emulsión 15 y moldes de 7 mm de diámetro interno y 4 mm de altura interna. Las muestras así obtenidas por tanto son cilíndricas y miden 7 mm de diámetro y 4 mm de grosor. Su porosidad es de 70%.

15 Se someten a ensayos de comprensión que se realizan a temperatura ambiente, utilizando un dispositivo Instron 4460 provisto de una celda de medición estática de 500 N. Las muestras se comprimieron a velocidad constante (5 mm/min), perpendiculares a sus superficies planas entre dos placas metálicas.

20 La figura 11 representa la curva de tensión-deformación establecida a partir de los datos recogidos para un mínimo de cuatro muestras así como el módulo de Young E_c calculado a partir de estos mismos datos.

Se comprueba que el módulo es de 23,4 MPa, es decir, más de dos veces superior al citado por H. Deleuze et al. (ibíd.) para materiales poliHIPE formados por poliestireno reticulado al 50% mediante divinilbenceno de porosidad comparable a la del material 29 (80% frente a 70%).

25 Esto significa que los materiales poliHIPE según la invención presentan una resistencia mecánica muy considerable incluso con un grado de reticulación muy bajo (en este caso de 5%).

5.2. Estabilidad térmica:

30 Se precalienta el material 22 a 110 °C, bajo vacío, durante toda una noche y seguidamente se le somete a un análisis termogravimétrico por medio de un analizador Netzsch STA 409 bajo atmósfera de argón, llevando la temperatura de 25 °C a 650 °C a razón 10 °C/minuto.

35 La figura 2 presenta el termograma así obtenido, el cual muestra que el material poliHIPE según la invención presenta una buena estabilidad térmica de aproximadamente 280-300 °C.

Referencias citadas

40 [1] H. Deleuze et al., Polymer 2005, 46, 9653-9663

[2] Documento WO-A-2004/044041

[3] P. Krajnc et al., Macromol. Rapid Comm. 2005, 26, 1289-1293

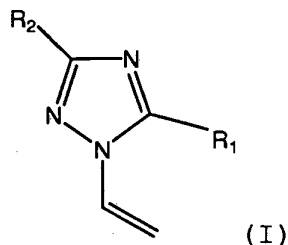
[4] Documento US-A-5.646.293

REIVINDICACIONES

1. Material obtenido mediante polimerización de una emulsión con una fase interna altamente concentrada, que comprende en forma copolimerizada:

5

a) al menos un monómero de N-alqueniltriazol que responde a la fórmula general (I) siguiente:



10 en la que R_1 y R_2 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo -OH, -SH, -SO₃H, -NO₂, -NH₂, -COOH, -C_nF_{2n+1} en que n es un número entero de 1 a 12, un grupo hidrocarbonado alifático de C₁ a C₁₆, eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre, o bien un grupo hidrocarbonado cíclico de C₃ a C₁₆ o heterocíclico de 3 a 16 miembros, y

15 b) un monómero reticulante;

siendo la relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniltriazol de 1/100 a 60/100.

20 2. Material según la reivindicación 1, en el que el monómero de N-alqueniltriazol se escoge entre monómeros de fórmula general (I) en la que R_1 y R_2 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, -SH, -SO₃H, -NO₂, -NH₂, -COOH o -C_nF_{2n+1} en que n es como se definió anteriormente.

3. Material según la reivindicación 2, en el que el monómero de N-alqueniltriazol es 1-vinil-1,2,4-triazol.

25 4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que monómero reticulante es monómero polivinílico soluble en disolventes polares.

5. Material según la reivindicación 4, en el que el monómero reticulante es un monómero polivinílico soluble en agua.

30 6. Material según la reivindicación 5, en el que el monómero reticulante se escoge entre diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, N,N'-metilenobis(acrilamida), N,N'-etilenobis(acrilamida), N,N'-trimetilenobis(acrilamida), N,N'-metilenobis(metacrilamida) y N,N'-etilenobis(metacrilamida).

35 7. Material según la reivindicación 6, en el que el monómero reticulante es el N,N'-metileno-bis(acrilamida).

8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniltriazol es de 1/100 a 20/100 y, preferentemente, de 3/100 a 10/100.

40 9. Procedimiento de preparación de un material como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

a) formar una emulsión entre:

45 - una primera fase que comprende el monómero de N-alqueniltriazol de fórmula general (I) y el monómero reticulante, en una relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alqueniltriazol de 1/100 a 60/100, un agente tensioactivo, un iniciador de polimerización y, eventualmente, un disolvente de los monómeros N-alqueniltriazol y reticulante, y

50 - una segunda fase que comprende un disolvente inmiscible con dichos monómeros y/o en su caso, con el disolvente de la primera fase;

b) polimerizar la emulsión obtenida en la etapa a) hasta la obtención de un material sólido; y

55 c) lavar y secar el material obtenido en la etapa b).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la primera fase comprende un disolvente polar, mientras que la segunda fase comprende un disolvente apolar.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la relación en peso de disolvente polar a monómero de N-alquenciltriazol es de 1/3 a 4/1 y, preferentemente, de 0,8/1 a 2/1, mientras que la relación en peso de disolvente apolar a dicho monómero es de 1/1 a 10/1 y, preferentemente, de 1/1 a 6/1.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que la primera fase comprende agua o una mezcla formada por agua y otro disolvente polar, mientras que la segunda fase comprende un alcano de C₆ a C₃₂.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el agente tensioactivo es un tensioactivo no iónico.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el agente tensioactivo se escoge entre etoxilatos de alquilos, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de aminas grasas, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de oxoalcoholes, etoxilatos de alquilfenoles, polímeros complejos de óxidos de polietileno y polipropileno, copolímeros de bloques de óxidos de polietileno y polipropileno, condensados de óxido de etileno y de propileno en alcoholes grasos, monoésteres y poliésteres de ácidos grasos y sorbitán, monoésteres y poliésteres de ácidos grasos y de glicerol, monoésteres de polioxietileno-sorbitán y sus mezclas.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la relación en peso de agente tensioactivo a monómero de N-alquenciltriazol es de 0,2/1 a 1/1 y, preferentemente, de 0,25/1 a 0,8/1.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el iniciador de polimerización es un iniciador de polimerización por radicales.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en el que la relación en peso de iniciador de polimerización de monómero de N-alquenciltriazol es de 0,5/100 a 10/100 y, preferentemente, de 2/100 a 8/100.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la emulsión es polimerizada a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero que no sobrepasa 100 °C, preferentemente de 40 a 80 °C.
19. Emulsión útil para la preparación de un material como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende:
- una primera fase que comprende el monómero de N-alquenciltriazol de fórmula general (I) y el monómero reticulante, en una relación en peso de monómero reticulante a monómero de N-alquenciltriazol de 1/100 a 60/100, un agente tensioactivo, un iniciador de polimerización y, eventualmente, un disolvente de monómeros de N-alquenciltriazol y reticulante, y
 - una segunda fase que comprende un disolvente inmiscible con dichos monómeros y/o, en su caso, con el disolvente de la primera fase.
20. Artículo que está constituido de forma total o parcial por un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
21. Artículo según la reivindicación 20, que es un soporte de catalizador(es) para catálisis heterogénea, un filtro en forma de partículas, un adsorbente de iones metálicos o un detector de gases.

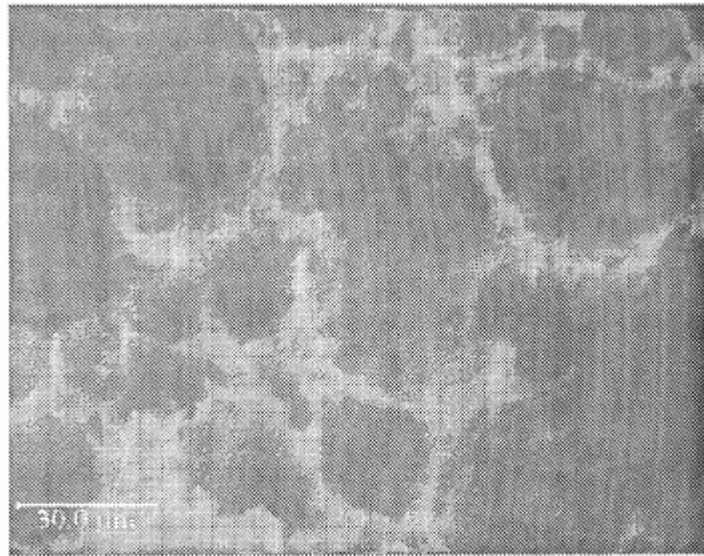


FIG. 1

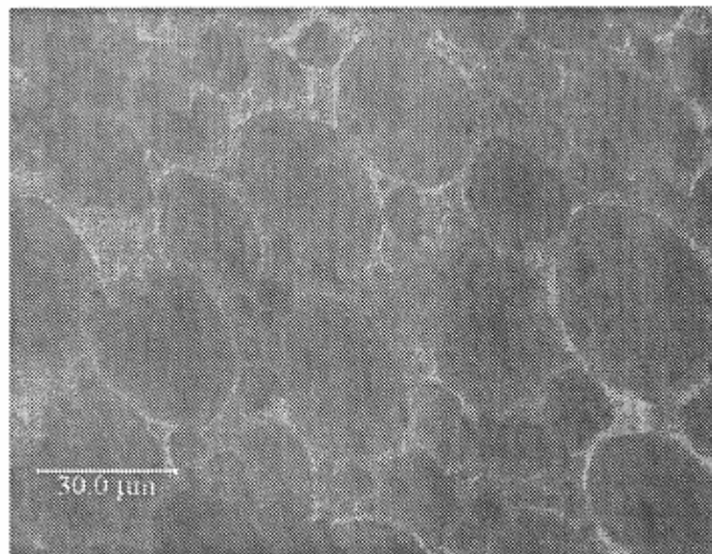


FIG. 2

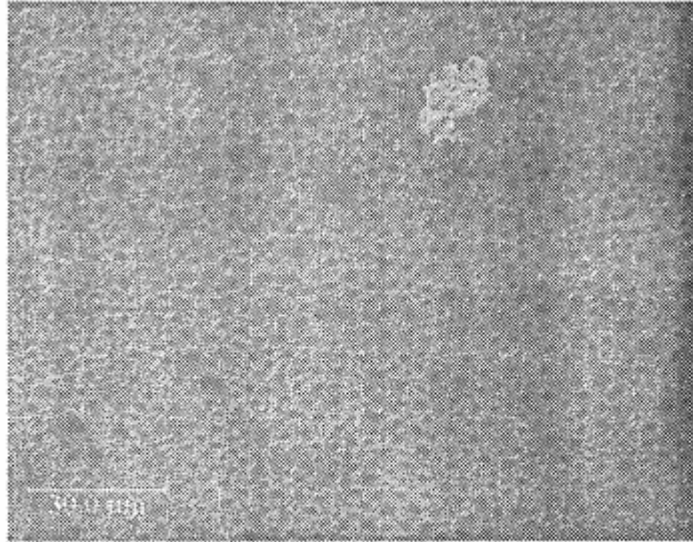


FIG. 3

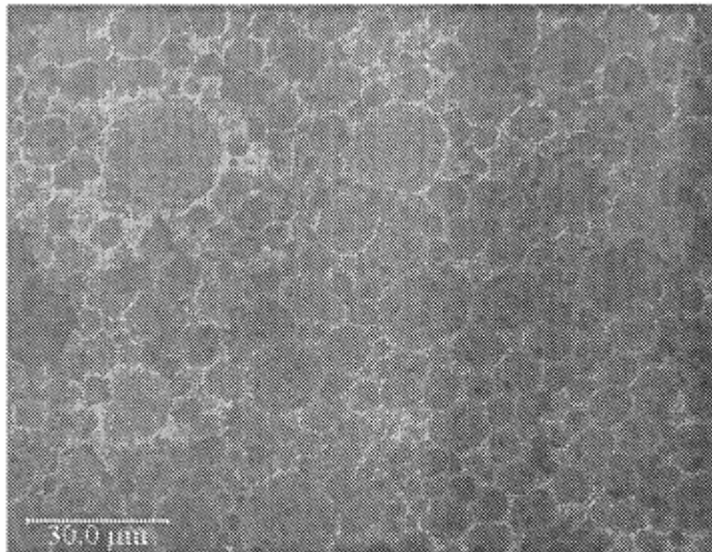


FIG. 4

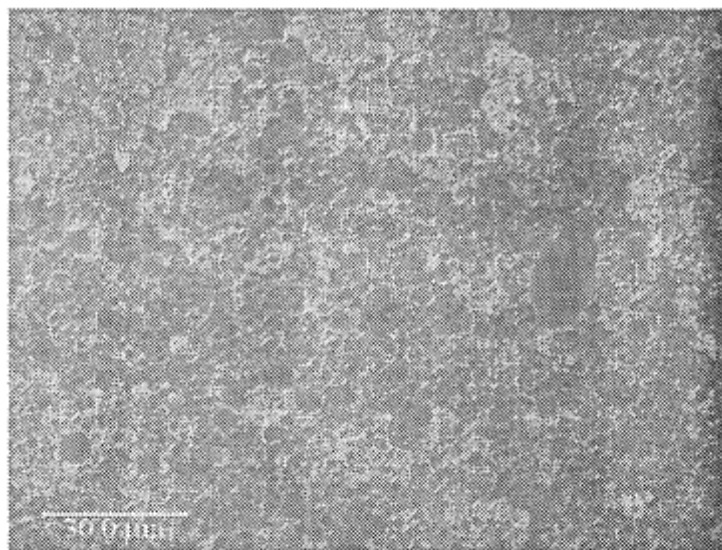


FIG. 5

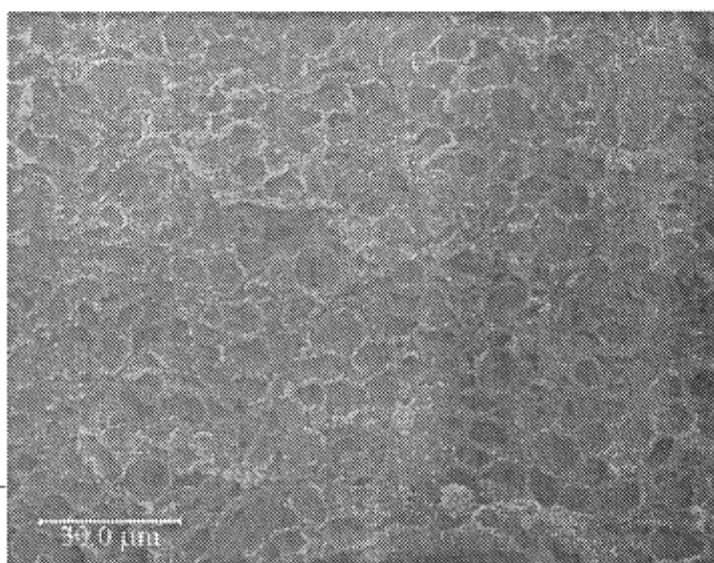


FIG. 6

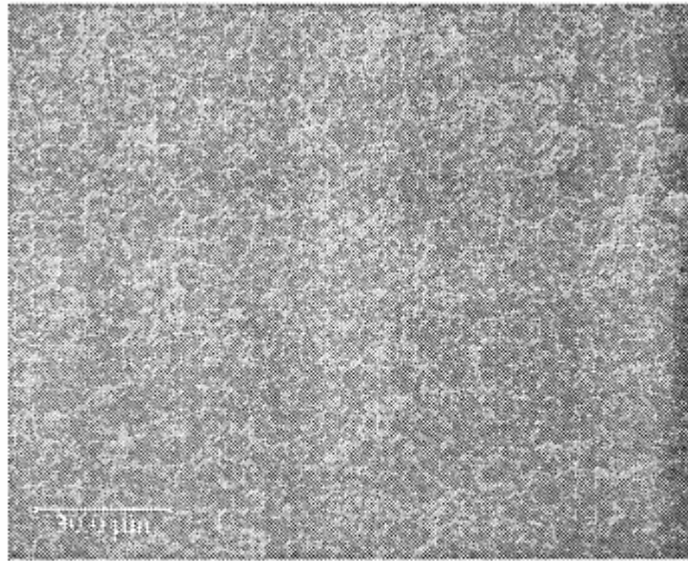


FIG. 7

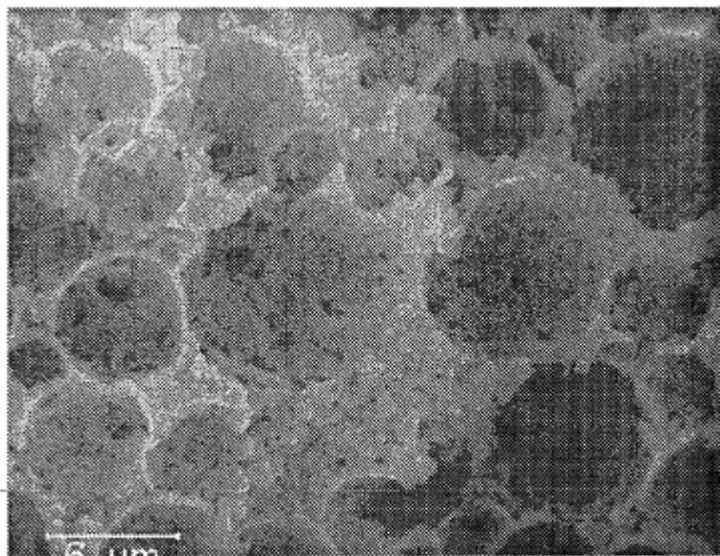


FIG. 8

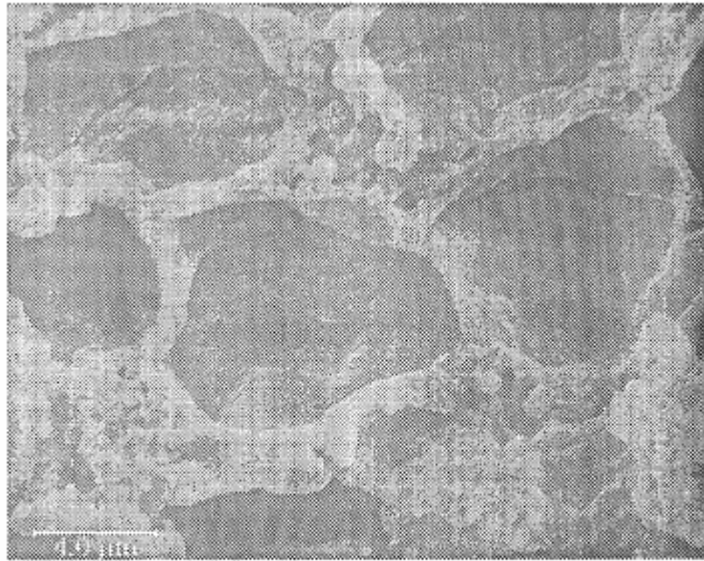


FIG. 9

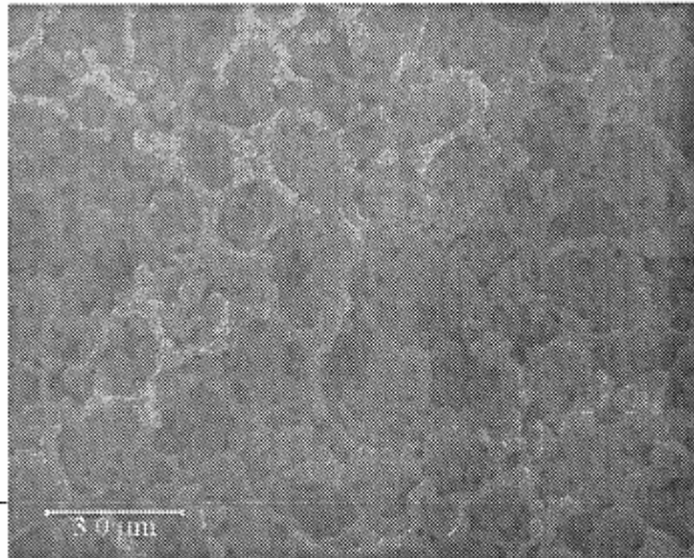


FIG. 10

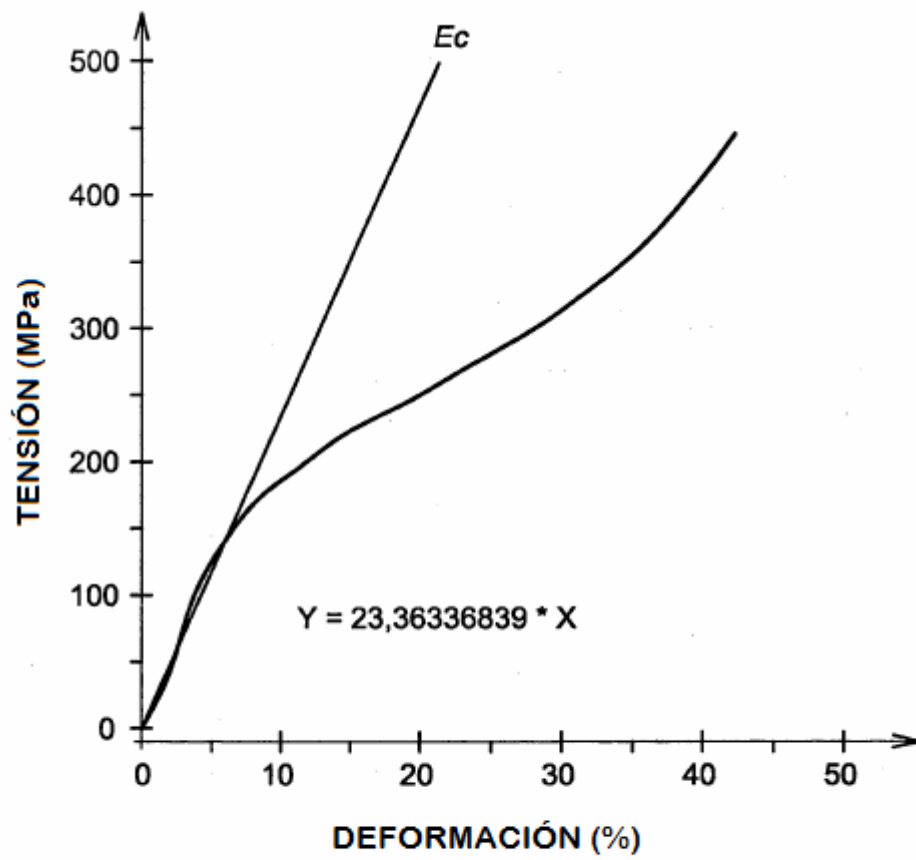


FIG. 11

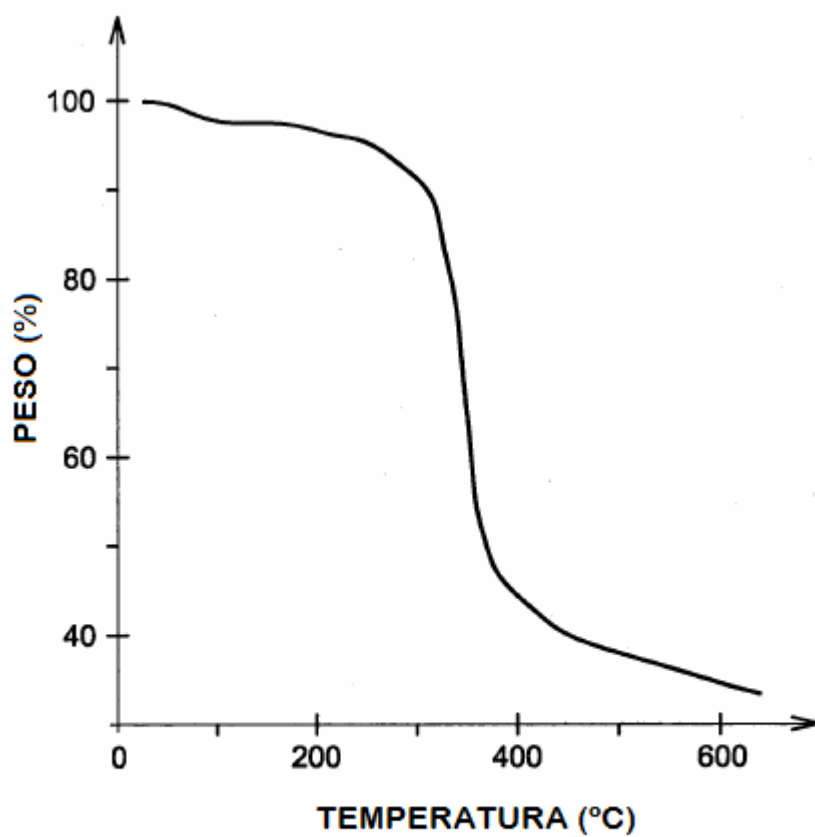


FIG. 12