

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 667**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2012 E 12748750 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2748239**

54 Título: **Espumas rígidas a base de taninos de tipo procianidina o prodelfinidina y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

23.08.2011 FR 1102581

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

23.06.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE LORRAINE (50.0%)
34 Cours Léopold CS 25233
54052 Nancy Cedex, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CELZARD, ALAIN;
BASSO, MARIA-CECILIA;
PIZZI, ANTONIO y
FIERRO, VANESSA**

74 Agente/Representante:

DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

ES 2 538 667 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

Espumas rígidas a base de taninos de tipo procianidina o prodelfinidina y su procedimiento de preparación.

[0001] La presente invención se refiere a espumas rígidas a base de taninos de tipo procianidina o prodelfinidina y su procedimiento de preparación.

5 [0002] Las espumas con estructura termoendurecible (espumas rígidas) se usan ampliamente en el marco del transporte, envasado, protección, aislamiento, pero también en los materiales de construcción, automóviles, estructuras aeronáuticas y marinas, y también en aplicaciones electrónicas y retardadores de llama.

10 [0003] Para todas estas aplicaciones, las prestaciones con respecto al fuego, el humo y la toxicidad son críticas. De este punto de vista, las prestaciones de las espumas fenólicas son significativamente mejores que las de las espumas de poliuretano, cloruro de polivinilo o poliestireno.

[0004] Debido a sus buenas propiedades aislantes, su baja densidad, notables características ignífugas, su baja emisión de humos, la ausencia de supuración de plástico derretido cuando se exponen a llamas y un bajo coste, las espumas fenólicas proporcionan una solución apropiada para los materiales de aislamiento y multicapas.

[0005] También son altamente resistentes a productos químicos y disolventes.

15 [0006] Finalmente, debido a su carácter quebradizo, las espumas fenólicas son capaces de disipar la energía irreversiblemente a través del daño y la rotura de la estructura y encontrar así aplicaciones en el campo de la protección frente a accidentes y en el envasado.

20 [0007] Las espumas a base de productos naturales, tales como las espumas a base de taninos vegetales, pueden reemplazar las espumas de fenol-formaldehído (es decir, los resoles fenólicos) en la inmensa mayoría de las aplicaciones dado que presentan propiedades comparables y dado que los taninos vegetales combinan una reactividad elevada, un origen "verde" y un bajo coste.

[0008] Pueden distinguirse dos grandes familias de taninos: los taninos hidrolizables y los taninos condensados o flavonoides.

25 [0009] Los taninos condensados están constituidos por unidades flavonoides clasificadas en cuatro entidades (Porter, L. J.: The flavonoids. J. B. Harborne, Ed., Chapman and Hall, London, 1988) (figura 1):

- Los taninos de tipo prodelfinidina que poseen un anillo A de tipo floroglucinol y un anillo B de tipo pirogalol (el elemento base es galocatequina, figura 1A),

- Los taninos de tipo procianidina que poseen un anillo A de tipo floroglucinol y un anillo B de tipo catecol (el elemento base es catequina, figura 1B)

30 - Los taninos de tipo prorobinetinidina que poseen un anillo A de tipo resorcinol y un anillo B de tipo pirogalol (el elemento base es robinetinidol, figura 1C),

- Los taninos de tipo profisetinidina que poseen un anillo A de tipo resorcinol y un anillo B de tipo catecol (el elemento base es fisetinidol, figura 1D).

35 [0010] Las unidades de taninos condensados están generalmente unidas por enlaces 4-6 y 4-8. Los taninos condensados tienen una repetición de 2 a 8 unidades flavonoides.

[0011] Estas diferencias de estructura conducen a reactividades muy diferentes de estas entidades.

40 [0012] Hasta ahora, las espumas rígidas a base de tanino se preparaban por mezcla de taninos condensados, alcohol furfúrico, éter dietílico, formaldehído, en un medio acuoso y después la adición de un catalizador, en general ácido paratoluenosulfónico (APTS), después de la homogeneización de la mezcla. La adición del APTS desencadena varias reacciones, tales como la condensación del alcohol furfúrico con flavonoides del tanino, la polimerización del alcohol furfúrico y la condensación de flavonoides del tanino, que han reaccionado previamente con el formaldehído, en sí mismos. Estas tres reacciones son exotérmicas y se producen simultáneamente provocando la ebullición del éter dietílico que se retira por evaporación al mismo tiempo que ocurren las reacciones,

lo que permite que la mezcla haga espuma y se reticule al mismo tiempo (G. Tondi y A. Pizzi, Industrial Crops and Products, 29, 2009, 356-363).

5 [0013] El documento GB 1 544 411 describe composiciones que pueden hacer espuma, comprendiendo dichas composiciones un tanino derivado de mimosa, que contiene flobafeno, pirocatecol, floroglucinol y resorcinol, un agente reticulante, un catalizador, en particular formaldehído, un agente espumeante y un agente exotérmico, particularmente alcohol furfúrico.

[0014] Este procedimiento posee varios problemas cuya importancia depende de las aplicaciones deseadas de la espuma.

10 [0015] Por un lado, el empleo de formaldehído es difícil ya que hoy en día es reconocido como cancerígeno. Por otra parte, la presencia de formaldehído residual en la espuma puede ser problemática, particularmente en el contexto de su uso como material de aislamiento para lo cual se usa en grandes cantidades.

15 [0016] Además, el formaldehído, clasificado hoy en día como tóxico y oncógeno por la Organización Mundial de la Salud que no debe usarse, o únicamente a una concentración muy baja, es un reactivo casi ineludible para la preparación de las espumas rígidas pero es más difícil de usar para los taninos de tipo procianidina (en particular el tanino de corteza de pino o de nuez de pecan) debido a una reactividad demasiado alta de estos taninos frente al formaldehído que para ciertos tipos de taninos, tales como los taninos de tipo prorobinetidina (en particular tanino de corteza de mimosa) o los taninos de tipo profisetinidina (en particular el tanino de madera de quebracho).

[0017] Por lo tanto, la reactividad demasiado elevada del tanino de corteza de pino requiere el uso de una mezcla de tanino de mimosa y tanino de corteza de pino en la que el tanino de pino no puede exceder el 40 % peso.

20 [0018] Uno de los objetos de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación de espumas rígidas en el que el tanino de tipo procianidina o prodelfinidina representa el 100 % del peso total de tanino, con o sin presencia de formaldehído.

25 [0019] Otro objeto de la invención es proporcionar espumas rígidas desprovistas de los productos de policondensación de formaldehído con taninos de tipo procianidina o prodelfinidina y que tienen una elasticidad superior, así como una densidad aparente menor que las espumas de la técnica anterior y que no contienen aldehído residual.

[0020] Otro objeto de la invención es proporcionar espumas rígidas que comprenden productos de policondensación de formaldehído con taninos de tipo procianidina o prodelfinidina y que poseen una elasticidad superior, así como una densidad aparente menor que las espumas la técnica anterior.

30 [0021] Todavía otro objeto de la invención es proporcionar espumas carbonosas a partir de espumas rígidas desprovistas de productos de policondensación de formaldehído con taninos de tipo procianidina o prodelfinidina.

[0022] Todavía otro objeto de la invención es proporcionar espumas carbonosas a partir de espumas rígidas que comprenden productos de policondensación de formaldehído con taninos de tipo procianidina o prodelfinidina.

35 [0023] La presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, en una mezcla con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas.

[0024] Son ejemplos de taninos de tipo procianidina, sin limitación, los taninos de pino, en particular de corteza de pino, nuez de Pecan, gambier (tallo, tronco y hoja), abeto, abeto Douglas, etc.

[0025] Son ejemplos de taninos de tipo prodelfinidina, sin limitación, los taninos de nuez de Pecan.

40 [0026] Los taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina están desprovistos de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, lo que significa que no hay ningún tanino, por ejemplo, de mimosa o quebracho con dichos taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina o que están presentes en una proporción inferior al 0,1 %.

[0027] El alcohol furfúrico puede ser de origen sintético o aislado a partir de productos vegetales, tales como el serrín, trigo o maíz, etc.

- 5 [0028] De manera inesperada, los Inventores han descubierto que el desarrollo de los parámetros para realizar las reacciones de polimerización implicadas en la preparación de las espumas rígidas permitirá el uso de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina sin la adición de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina y conducirá a espumas rígidas que tienen características físicas mejores que las de las espumas rígidas de la técnica anterior obtenidas con tanino de corteza de mimosa o una mezcla de tanino de corteza de mimosa y corteza de pino.
- [0029] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina es tanino de corteza de pino.
- 10 [0030] La corteza de pino se usa ventajosamente ya que la mayor proporción de tanino en el pino se encuentra en la corteza del último.
- [0031] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfúrico está desprovista de formaldehído.
- 15 [0032] Por formaldehído se refiere a formaldehído en forma monomérica, tal como formalina líquida, o paraformaldehído en forma de poliacetal.
- [0033] De manera inesperada y en contradicción con la técnica anterior que considera el formaldehído como un reactivo de elección para la preparación de espumas ya que su reacción con los flavonoides de tanino y la policondensación que sigue es un factor clave para la formación de las espumas, los Inventores han descubierto que el desarrollo de los parámetros de reacción permitirá la supresión de dicho formaldehído mientras que aún es posible obtener espumas rígidas y que tengan además propiedades físicas superiores a las de la técnica anterior.
- 20 [0034] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfúrico comprende formaldehído.
- 25 [0035] De manera también inesperada y aún en contradicción con la técnica anterior que considera que el formaldehído no es apropiado para la preparación de espumas de tipo procianidina y/o prodelfinidina ya que la reacción del formaldehído con flavonoides de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina y la policondensación que sigue es demasiado rápida para provocar un aumento de temperatura suficiente del medio de reacción y dejar tiempo a la espuma para que se desarrolle, los Inventores han descubierto que el desarrollo de los parámetros de reacción permitirá el uso de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina con dicho formaldehído permitiendo mientras que aún hace posible obtener espumas rígidas y que tengan además propiedades físicas superiores a las de la técnica anterior.
- 30 [0036] En una realización ventajosa, el formaldehído puede estar parcialmente sustituido o reemplazado por glioxal, hexamina, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído o furaldehído.
- [0037] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas,
- 40 [0038] en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfúrico está desprovista de formaldehído, o en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfúrico comprende formaldehído, que comprende además un disolvente volátil, en particular éter dietílico, un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico, y opcionalmente uno o más aditivos.
- [0039] Las diferentes reacciones de policondensación que se producen durante la preparación de la espuma son exotérmicas y provocan la ebullición del disolvente. Sin embargo, para que esta ebullición pueda producirse correctamente, es necesario usar disolventes volátiles, es decir con un punto de ebullición relativamente bajo, es decir comprendido entre 30 °C a 100 °C, en particular de 30 °C a 65 °C.
- 45

[0040] Los ejemplos de disolventes volátiles son, sin limitación, éter dietílico, pentano, acetona, éter de petróleo.

[0041] Ventajosamente, el disolvente es éter dietílico.

5 [0042] El disolvente debe ser volátil ya que su evaporación con calor liberado por las reacciones de polimerización es responsable de la estructura alveolada de la espuma y permite particularmente que la espuma se hinche. Por lo tanto, el disolvente también se denomina agente de hinchazón.

[0043] Por el término "catalizador" se refiere a un ácido orgánico que desencadena las diferentes reacciones de policondensación.

[0044] El ácido orgánico puede ser, por ejemplo, sin limitación, ácido paratoluenosulfónico y ácido fenol sulfónico.

[0045] Ventajosamente, el ácido es ácido paratoluenosulfónico.

10 [0046] El término "aditivos" designa diferentes compuestos que actuarán:

sobre las propiedades estructurales (densidad y textura porosa) y/o sobre las propiedades físicas (absorción de agua, resistencia a la compresión de la espuma, etc. tales como, pero sin limitación, tensioactivos, poliuretano, nanopartículas de arcilla o de PEG, o sobre la resistencia al fuego, tales como, pero sin limitación, ácido bórico o ácido fosfórico o una mezcla de los dos.

15 [0047] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfurílico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfurílico está desprovista de formaldehído, tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicha reacción las siguientes proporciones:

20 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 66 % en peso con respecto al total de los constituyentes de la mezcla, de tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino,

- más del 0 % a como mucho el 21 % en peso de un ácido orgánico,

- aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 60 % en peso de alcohol furfurílico,

- al menos aproximadamente el 2% en peso de un disolvente volátil, en particular éter etílico,

25 - opcionalmente hasta aproximadamente el 10% en peso de un poliéter de peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferiblemente inferior a aproximadamente 600, particularmente PEG, como aditivo,

- opcionalmente uno o más aditivos diferentes seleccionados entre los tensioactivos, ácido bórico o ácido fosfórico o una mezcla de los dos, poliuretano o nanopartículas de arcilla, en una proporción de aproximadamente el 1 al 10 % en peso.

30 [0048] Cabe apreciar que excepto para el agua presente en los taninos y los diferentes reactivos, no hay adición alguna de agua complementaria contrariamente a las proporciones descritas en la técnica anterior en la que aproximadamente del 7 al 10 % en peso del agua se añade a la mezcla.

35 [0049] PEG es un aditivo cuya presencia permite disipar parte del calor de la reacción, que tiene el efecto de cambiar las relaciones de velocidad de inflamación con respecto a la velocidad de endurecimiento. La consecuencia principal es que la espuma puede hincharse más antes de endurecerse, lo que conduce a una densidad más baja que en ausencia de PEG.

40 [0050] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfurílico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfurílico está desprovista de formaldehído, tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicha reacción las siguientes proporciones:

- aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 66 % en peso con respecto al total de los constituyentes de la mezcla, de tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino,
 - más del 0 % a como mucho el 21 % en peso de un ácido orgánico,
 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 60 % en peso de alcohol furfurílico,
 - 5 - al menos aproximadamente el 2% en peso de un disolvente volátil, en particular éter etílico,
 - hasta aproximadamente el 10% en peso de un poliéter de peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferiblemente inferior a aproximadamente 600, particularmente PEG, como aditivo,
 - opcionalmente uno o más aditivos diferentes seleccionados entre los tensioactivos, ácido bórico o ácido fosfórico o una mezcla de los dos, poliuretano o nanopartículas de arcilla, en una proporción de aproximadamente el 1 al 10 % en peso.
 - 10
- [0051] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfurílico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfurílico comprende formaldehído, tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicha reacción las siguientes proporciones:
- 15 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 66 % en peso con respecto al total de los constituyentes de la mezcla, de tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino,
 - más del 0 % a como mucho el 21 % en peso de un ácido orgánico,
 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 60 % en peso de alcohol furfurílico,
 - 20 - más del 0 % a como mucho el 15 % en peso de formaldehído,
 - al menos aproximadamente el 2% en peso de un disolvente volátil, en particular éter etílico,
 - opcionalmente hasta aproximadamente el 10% en peso de un poliéter de peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferiblemente inferior a aproximadamente 600, particularmente PEG,
 - opcionalmente uno o más aditivos seleccionados entre los tensioactivos, ácido bórico o ácido fosfórico o una mezcla de los dos, poliuretano o nanopartículas de arcilla, en una proporción de aproximadamente el 1 % al 10 % en peso como máximo.
 - 25
- [0052] Cabe apreciar que excepto para el agua presente en los taninos y los diferentes reactivos, no hay adición alguna de agua complementaria contrariamente a las proporciones descritas en la técnica anterior en la que aproximadamente del 7 al 10 % en peso del agua se añade a la mezcla.
- 30 [0053] La cantidad de alcohol furfurílico se ajustará en función de la del formaldehído introducido. Cuanto menos formaldehído hay, mayor es la cantidad de alcohol furfurílico a ajustar.
- [0054] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere al uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, mezclado con alcohol furfurílico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, en el que dicha mezcla tanino-alcohol furfurílico está desprovista de formaldehído, tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicha reacción las siguientes proporciones:
- 35 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 66 % en peso con respecto al total de los constituyentes de la mezcla, de tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino,
 - más del 0 % a como mucho el 21 % en peso de un ácido orgánico,
 - 40 - aproximadamente del 15 % a aproximadamente el 60 % en peso de alcohol furfurílico,

- al menos aproximadamente el 2 % en peso de un disolvente volátil, en particular éter etílico,
- hasta aproximadamente el 10 % en peso de un poliéter de peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferiblemente inferior a aproximadamente 600, particularmente PEG, como aditivo,
- opcionalmente uno o más aditivos diferentes seleccionados entre los tensioactivos, ácido bórico o ácido fosfórico o una mezcla de los dos, poliuretano o nanopartículas de arcilla, en una proporción de aproximadamente el 1 al 10 % en peso.

5

[0055] Los taninos de pino tienen una reactividad muy alta con formaldehído en condiciones ácidas. Por lo tanto, la dificultad es dejar que la mezcla haga espuma y se endurezca al mismo tiempo que el disolvente se evapora. La reacción no debe comenzar antes de que se alcance la temperatura suficiente para dejar el disolvente desempeñar su función de agente espumante. En esta realización, por lo tanto, dicho poliéter permite:

10

Bajar la exotermia de la reacción y evitar así la formación de burbujas grandes dentro de la estructura de espuma final,

reducir la aglomeración de tanino en la mezcla lo que mejora la homogeneidad de la espuma final.

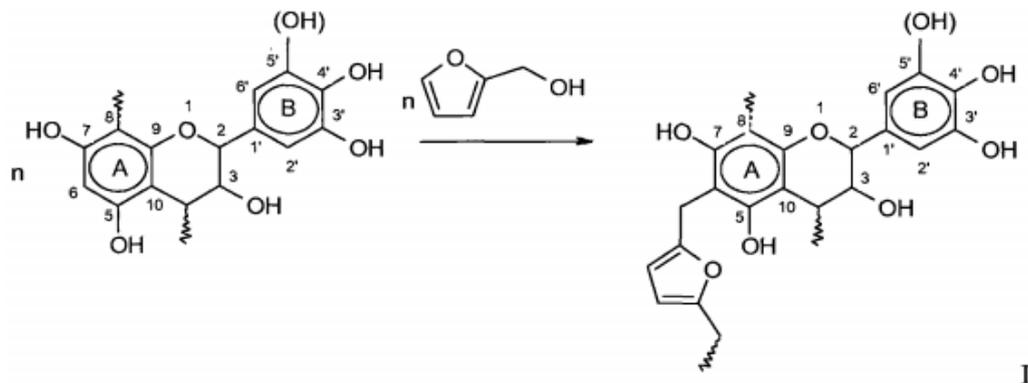
15

[0056] En una realización ventajosa, dicho poliéter es PEG con un peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferentemente inferior a aproximadamente 600.

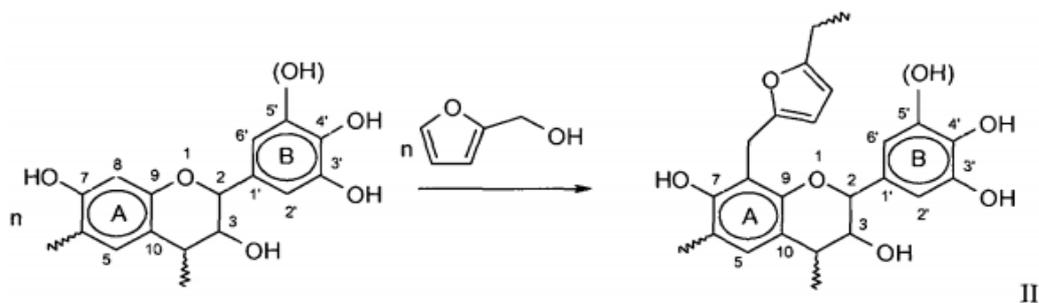
[0057] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico.

20

[0058] Los flavonoides de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina polimerizan con alcohol furfúrico para producir la siguiente estructura I:



[0059] Los flavonoides de taninos de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizan con alcohol furfúrico para producir la siguiente estructura II:



25 [0060] Por lo tanto, las espumas de acuerdo con la invención están desprovistas de productos de estructura II.

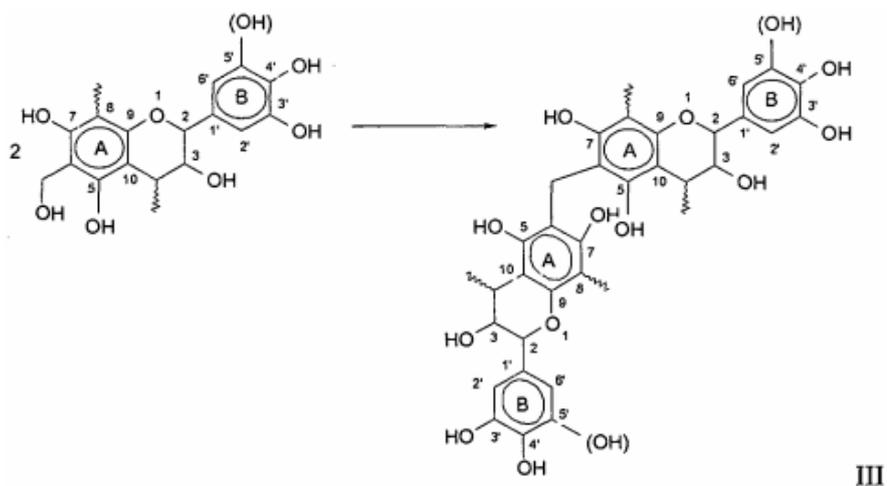
[0061] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, como se ha definido anteriormente, en la que dicho tanino es tanino de corteza de pino.

5 [0062] Por lo tanto, el producto de la polimerización del tanino de corteza de pino y de alcohol furfúrico corresponde a la estructura I en la cual el grupo OH en la posición 5' no existe y se reemplaza por H.

[0063] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, como se ha definido anteriormente, y desprovisto de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina.

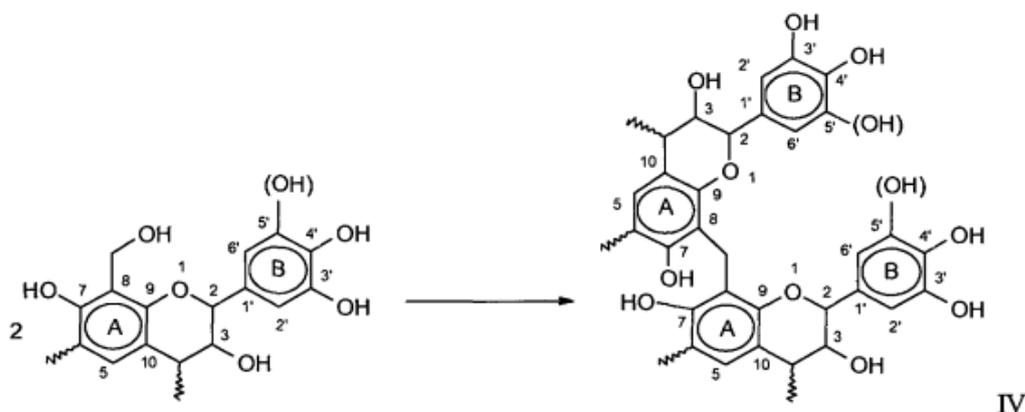
[0064] Cuando el formaldehído está presente en un medio de reacción que comprende un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, reacciona en primer lugar con el tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina en la posición 6 para formar el 6-hidroximetilo flavonoide correspondiente.

15 [0065] Después de la adición del catalizador, el 6-hidroximetilo flavonoide reacciona consigo mismo para formar el siguiente producto de Fórmula III:



20 [0066] Cuando el formaldehído está presente en un medio de reacción que comprende un tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, y está desprovisto de tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, reacciona en primer lugar con el tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina en la posición 8 para formar el 8-hidroximetilo flavonoide correspondiente.

[0067] Después de la adición del catalizador, el 8-hidroximetilo flavonoide reacciona consigo mismo para formar el siguiente producto de Fórmula IV:



[0068] En esta realización, el formaldehído no está presente y por consiguiente, la espuma está desprovista tanto del producto de Fórmula III como del producto de Fórmula IV.

5 [0069] Una de las ventajas de dicha espuma es que no contiene formaldehído en el medio de reacción, evitando así los problemas de toxicidad del formaldehído, que es cancerígeno, pero igual tampoco contiene formaldehído residual después de la reacción, lo que permite diversos usos de dicha espuma.

10 [0070] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, y que tiene una densidad aparente comprendida entre $0,01 \text{ g/cm}^3$ a $0,16 \text{ g/cm}^3$, en particular de $0,02 \text{ g/cm}^3$ a $0,025 \text{ g/cm}^3$, y/o una conductividad térmica comprendida entre $0,03 \text{ W/m/K}$ a $0,05 \text{ W/m/K}$, en particular $0,030 \text{ W/m/K}$, y/o un módulo de elasticidad comprendido entre $0,05 \text{ MPa}$ a 14 MPa , en particular de $0,1 \text{ MPa}$.

15 [0071] La densidad aparente se define como la masa de material dividida por el volumen total que ocupa.

[0072] La densidad aparente se mide por la masa de muestras paralelepípedas de dimensiones conocidas.

[0073] La conductividad térmica representa la capacidad de aislamiento del material. Cuanto menor es el valor, mayores son las capacidades de aislamiento del material. La conductividad térmica puede medirse por un método de transición por contacto tal como el denominado disco caliente (Hot Disk TPS 2500, Thermoconcept).

20 [0074] El módulo de elasticidad representa la elasticidad o la plasticidad de un material. Cuanto menor es el valor y más elástico es el material. Puede calcularse como se indica en A Celzard y col. (Materials Science and Engineering A, 527, (2010), 4438-4446).

25 [0075] La espuma obtenida con el procedimiento de la invención sin formaldehído posee características físicas diferentes de las la técnica anterior y particularmente una densidad aparente considerablemente menor, una mayor elasticidad que la hace todavía más atractiva para una aplicación de resistencia a los choques y una conductividad térmica que también es inferior, lo que le proporciona calidades de aislamiento térmicos superiores.

[0076] Además, conservan su naturaleza no inflamable y particularmente tiempos de autoextinción muy inferiores, del orden de algunos segundos y en cualquier caso, aún muy considerablemente inferiores a un minuto.

30 [0077] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, y que comprende además los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovisto de productos de policondensación de formaldehído y de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina.

[0078] En esta realización, dicha espuma se obtiene por el procedimiento que comprende formaldehído. Por lo tanto, dicha espuma comprende productos de Fórmula I, y productos de Fórmula III pero está desprovista de producto de Fórmula II y productos de Fórmula IV.

[0079] Por lo tanto, dicha espuma es capaz de contener formaldehído residual después de la reacción.

5 [0080] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, como se ha definido anteriormente, que comprende además los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovisto de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, que tiene una densidad aparente comprendida entre 0,01 g/cm³ a 0,20 g/cm³, particularmente de 0,01 g/cm³ a 0,16 g/cm³, en particular 0,07 g/cm³ y/o una conductividad térmica comprendida entre 0,03 W/m/K a 0,06 W/m/K, particularmente de 0,03 W/m/K a 0,05 W/m/K, en particular 0,039 W/m/K, y/o un módulo de elasticidad comprendido entre 0,16 MPa a 30 MPa, particularmente de 0,16 MPa a 16 MPa, ventajosamente 2,5, en particular de 1,49 MPa.

10 [0081] Las espumas de acuerdo con la invención obtenidas con el procedimiento que comprende formaldehído poseen características ligeramente diferentes de las obtenidas sin formaldehído y particularmente una densidad aparente ligeramente mayor, una conductividad térmica ligeramente mayor y una elasticidad ligeramente inferior con relación a las espumas obtenidas con el procedimiento sin formaldehído.

15 [0082] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular tanino de corteza de pino, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico,

- desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, como se ha definido anteriormente, o

20 - que comprende además los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovisto de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, como se ha definido anteriormente, y que comprende además de uno o más aditivos, en particular seleccionados entre el grupo que comprende un tensioactivo, ácido bórico, ácido fosfórico, PEG y mezclas de los mismos.

25 [0083] La presencia de un aditivo, tal como ácido bórico o ácido fosfórico o la mezcla de los dos permite reducir el tiempo de autoextinción de las espumas a cero.

[0084] En una realización ventajosa, dichos aditivos están presentes en una proporción de aproximadamente del 1 al 10 % en peso con relación al peso total de los constituyentes de la mezcla inicial.

30 [0085] En una realización ventajosa, dichos aditivos son un poliéter de peso molecular inferior a aproximadamente 1000, preferentemente inferior a aproximadamente 600, particularmente de PEG.

35 [0086] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una espuma carbonosa obtenida a partir de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovista de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, y desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, como se ha definido anteriormente, pudiendo obtenerse por la pirólisis de dicha espuma rígida.

[0087] Las espumas carbonosas obtenidas tienen exactamente las mismas densidades aparentes que las espumas rígidas precursoras a base de taninos. Su conductividad térmica está en el intervalo de 0,035-0,12 W/m/K, y su módulo de elasticidad en el intervalo de 0,05-55 MPa.

40 [0088] A una densidad aparente equivalente, no hay ninguna diferencia notable en las propiedades en comparación con las espumas carbonosas cuyo precursor contenía inicialmente formaldehído.

- [0089] Las espumas carbonosas pueden usarse para la fabricación de carbonos activos con porosidad dual, soportes de catalizadores, electrodos porosos, filtros para metales fundidos y otros fluidos calientes y/o corrosivos, amortiguadores o blindajes térmicos y electromagnéticos.
- 5 [0090] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una espuma carbonosa obtenida a partir de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, que comprende los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, como se ha definido anteriormente, pudiendo obtenerse por la pirólisis de dicha espuma rígida.
- 10 [0091] Las espumas carbonosas obtenidas tienen exactamente las mismas densidades aparentes que las espumas rígidas precursoras a base de taninos. Su conductividad térmica está en el intervalo de 0,035-0,12 W/m/K, y su módulo de elasticidad en el intervalo de 0,05-55 MPa.
- [0092] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, que comprende de dos a cinco etapas de introducción de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, con alcohol furfúrico.
- 15 [0093] De manera inesperada, los Inventores han descubierto que la introducción de los taninos en varias etapas en el medio de reacción y en un tiempo limitado permite la homogeneización del medio y la obtención de espumas que comprenden al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, así como se evita la reacción del tanino con el alcohol furfúrico antes de que se produzca la inflamación.
- 20 [0094] En una realización ventajosa, los taninos se introducen en dos veces.
- [0095] En una realización ventajosa, los taninos se introducen en tres veces.
- [0096] En una realización ventajosa, los taninos se introducen en cuatro veces.
- 25 [0097] En una realización ventajosa, los taninos se introducen en cinco veces.
- [0098] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, y desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y de los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, como se ha definido anteriormente,
- 30 comprendiendo menos del 13 % de agua antes del inicio de la polimerización.
- [0099] El agua presente en el medio de reacción, antes del inicio de las reacciones de polimerización, únicamente proviene de la presente en los diferentes constituyentes de la formulación.
- 35 [0100] Así, los taninos tienen una humedad de aproximadamente el 9 % y el ácido paratoluenosulfónico usado está al 65 % en el agua.
- [0101] A diferencia del procedimiento de la técnica anterior con tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina en el que se añade del 7 al 9 % de agua en el medio de reacción, en el procedimiento de la invención sin formaldehído, el agua no es uno de los constituyentes.
- 40 [0102] Sin embargo, en caso de que se use APTS sólido, o se reemplace por otro ácido orgánico, sería necesario introducir en el medio de reacción la cantidad de agua faltante correspondiente.
- [0103] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, y que

comprende los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovista de los productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, como se ha definido anteriormente,

comprendiendo menos del 22 % de agua antes del inicio de la polimerización.

5 [0104] El agua presente en el medio de reacción, antes del inicio de las reacciones de polimerización, únicamente proviene de la presente en los diferentes constituyentes que participan en la reacción.

[0105] Así, los taninos tienen una humedad de aproximadamente el 9 %, el ácido paratoluenosulfónico usado está al 65 % en el agua y el formaldehído está al 37 % en el agua.

10 [0106] A diferencia del procedimiento de la técnica anterior con tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina en el que se añade del 7 al 9 % de agua en el medio de reacción, en el procedimiento de la invención con formaldehído, el agua no es uno de los constituyentes.

[0107] Sin embargo, en caso de que se use APTS sólido, o se reemplace por otro ácido orgánico, y/o el formaldehído acuoso se reemplace por otro aldehído, sería necesario introducir en el medio de reacción la cantidad de agua faltante correspondiente.

15 [0108] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, como se ha definido anteriormente, en el que dichas etapas de puesta en contacto al menos de un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina con alcohol furfúrico se realizan en presencia de un disolvente volátil, en particular
20 éter dietílico, y opcionalmente aditivos, en un tiempo inferior a 30 minutos, preferentemente inferior a 20 minutos y más preferentemente inferior a 10 minutos.

[0109] Los Inventores han descubierto que la introducción de los taninos debe realizarse rápidamente, en la mezcla en la que el catalizador no está todavía presente, para evitar la reacción prematura del alcohol furfúrico con el tanino que después ya no está disponible para auto condensarse y liberar el calor necesario para la evaporación del
25 disolvente volátil lo que conduce a espumas que no se hinchan lo suficiente.

[0110] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, en el que dichas etapas de puesta en contacto al menos de un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina con alcohol furfúrico se realizan en presencia de un disolvente volátil, en particular éter dietílico, y opcionalmente aditivos, en un
30 tiempo inferior a 30 minutos, preferentemente inferior a 20 minutos y más preferentemente inferior a 10 minutos, como se ha definido anteriormente, que comprende además de una etapa de adición de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.

[0111] La adición del catalizador permite el inicio de las reacciones de polimerización.

35 [0112] En el plazo de 1 a 3 minutos después de la adición del catalizador, comienza el inflamamiento de la estructura. La energía necesaria para el desarrollo de la espuma se produce por las diferentes reacciones.

[0113] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, y
40 desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina, como se ha definido anteriormente,

comprendiendo las siguientes etapas:

45 a. Introducción de una fracción en peso de la cantidad total de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina a implementar, en particular 1/3, en una mezcla que comprende alcohol furfúrico, éter dietílico y opcionalmente aditivos,

- b. Agitación de la mezcla de la etapa a.
- c. Introducción de una segunda fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.
- d. Introducción de una tercera fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.
- 5 e. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico y opcionalmente aditivos durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.
- f. Adición opcional de otros aditivos a esta mezcla y agitación hasta que se complete la homogeneización.
- g. Adición a la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.
- 10 h. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico, opcionalmente aditivos y el catalizador a una velocidad equivalente a la de la etapa c durante un tiempo que asegure la homogeneidad.

[0114] En esta realización, el procedimiento está desprovisto de formaldehído y excepto el agua presente en los constituyentes de la formulación, no se añade agua a ésta.

- 15 [0115] Los taninos se presentan en forma de un polvo obtenido por el secado por pulverización de una solución madre, y que debe refinarse opcionalmente por trituración en mortero en caso de aglomeración de las partículas. Esta etapa no modifica la dimensión de las partículas.

[0116] La cantidad de tanino que hay que introducir depende del número de etapas totales de introducción previstas.

[0117] Por regla general, el tanino se divide en cantidades equivalentes dependiendo del número de etapas.

[0118] Así, para dos etapas de introducción, el tanino se introduce en mitades (en peso).

- 20 [0119] Para tres etapas, el tanino se introduce por tercios (en peso).

[0120] Para cuatro etapas el tanino se introduce por cuartos (en peso).

[0121] Para cinco etapas, el tanino se introduce por quintos (en peso).

[0122] Sin embargo, puede preverse que una o más de las etapas de introducción comprendan una cantidad superior a estas proporciones ya que el total introducido se queda igual.

- 25 [0123] Los aditivos añadidos opcionalmente son los mismos que anteriormente.

[0124] La velocidad de agitación en la etapa b depende del volumen de materia que hay que mezclar, del recipiente y del tipo de hélice utilizada.

[0125] A una escala de laboratorio, usando una centena de gramos, la velocidad de agitación es de 800 vueltas/min.

- 30 [0126] La velocidad de agitación de la etapa c. se realiza a una velocidad superior a la de la etapa b, aproximadamente 1,5 veces a 2 veces más rápida, en particular 1,6 veces más rápida.

[0127] A una escala de laboratorio, usando una centena de gramos, la velocidad de agitación es de 1300 revoluciones/por minuto.

[0128] La velocidad de agitación de la etapa d. se realiza a una velocidad superior a la de la etapa c.

- 35 [0129] A una escala de laboratorio, usando una centena de gramos, la velocidad de agitación es de 2000 revoluciones/por minuto, aproximadamente 1,4 veces a 2 veces más rápida, en particular 1,5 veces más rápida.

[0130] Por lo tanto, la velocidad de agitación de la etapa e. tiene que ajustarse en función de la cantidad total de la formulación, por ejemplo para que el tiempo de mezcla completa del tanino, alcohol furfurílico, aditivos y éter dietílico (etapas a a f) antes de la adición del catalizador no exceda un minuto a una escala del laboratorio, lo que está dentro del alcance de un experto en la técnica.

5 [0131] El término "homogeneidad de la mezcla" significa que la mezcla toma la forma de un líquido perfectamente liso, sin grumos ni decantación de uno u otro de los constituyentes de la formulación.

[0132] El tiempo para asegurar la homogeneidad en la etapa g. depende del volumen del reactor, de la cantidad de formulación introducida y de las proporciones relativas de cada constituyente en la formulación.

10 [0133] A una escala de laboratorio, usando una centena de gramos, la agitación de la mezcla está comprendida entre 5 y 25 segundos, en particular 20 segundos, lo que está dentro del alcance de un experto en la técnica.

15 [0134] En una realización ventajosa, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfurílico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfurílico, y que comprende productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, y desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, como se ha definido anteriormente,

comprendiendo las siguientes etapas:

20 a. Introducción de una fracción en peso de la cantidad total de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina a implementar, en particular 1/3, en una mezcla que comprende alcohol furfurílico, éter dietílico, formaldehído y opcionalmente aditivos.

b. Agitación de la mezcla de la etapa a.

c. Introducción de una segunda fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

d. Introducción de una tercera fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

25 e. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfurílico, éter dietílico, formaldehído y opcionalmente aditivos durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

f. Adición opcional de otros aditivos a esta mezcla y agitación hasta que se complete la homogeneización.

g. Adición a la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.

30 h. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfurílico, éter dietílico, formaldehído, opcionalmente aditivos y el catalizador a una velocidad equivalente a la de la etapa c durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

[0135] En esta realización, el procedimiento comprende formaldehído y excepto el agua presente en los constituyentes de la formulación, no se añade agua a ésta.

[0136] Las demás características son idénticas a las del procedimiento anterior sin formaldehído.

35 [0137] De acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere al uso de una espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfurílico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina o profisetinidina polimerizado con alcohol furfurílico,

y que comprende productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina,

40 o desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina,

como:

material de aislamiento para la vivienda, particularmente aislamiento interior,
 eliminador de metales pesados en solución, en particular de plomo,
 amortiguador, en particular en el automóvil, o espuma floral.

[0138] La invención se ilustra por la figura 1 y los ejemplos 1 a 4.

5 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0139]

Las figuras 1A a 1B muestran las cuatro entidades flavonoides presentes en los taninos.

Figura 1A: taninos de tipo prodeflinidina que poseen un anillo A de tipo floroglucinol y un anillo B de tipo pirogalol (el elemento base es galocatequina)

10 Figura 1B: taninos de tipo procianidina que poseen un anillo A de tipo floroglucinol y un anillo B de tipo catecol (el elemento base es catequina).

Figura 1C: los taninos de tipo prorobinetinidina que poseen un anillo A de tipo resorcinol y un anillo B de tipo pirogalol (el elemento base es robinetinidol).

15 Figura 1D: los taninos de tipo profisetinidina que poseen un anillo A de tipo resorcinol y un anillo B de tipo catecol (el elemento base es fisetinidol).

La figura 2 muestra la temperatura medida con un termopar dentro de la mezcla durante el crecimiento de la espuma (ejemplo 5, éter dietílico (DE) = 3 g). La espuma formada con tanino de pino con formaldehído comienza a crecer a partir de 2 minutos y la temperatura máxima alcanza 73,9 °C mientras que la espuma a base de tanino de pino formada sin formaldehído crece a partir de 10 minutos y alcanza un máximo a 98,4 °C.

20

El eje x representa el tiempo en segundos.

El eje y la temperatura en °C.

La curva de la izquierda (rombos) corresponde al tanino de pino con formaldehído.

La curva de la derecha (triángulos) representa el tanino de pino sin formaldehído.

25 La figura 3 presenta la conductividad térmica de las espumas obtenidas con o sin formaldehído con tanino de pino o tanino de mimosa en función de la densidad de la espuma (ejemplo 5, DE = 3 g).

A una densidad aparente de 0,031 g·cm⁻³, la conductividad térmica alcanza 0,033 W/m/K para el tanino de pino sin formaldehído (círculos) y 0,037 W/m/K para el tanino de mimosa con formaldehído (triángulos)

30 A una densidad aparente de 0,065 g/cm³, la conductividad térmica es 0,038 W/m/K para el tanino de pino con formaldehído (rombos).

Por lo tanto, las espumas a partir de taninos de pino poseen una conductividad térmica inferior a las espumas a partir de tanino de mimosa y, por lo tanto, son materiales aislantes superiores mejores que los obtenidos con taninos de mimosa.

Eje x: densidad (g/cm³)

35 Eje y: conductividad térmica (W/m/K)

La figura 4 presenta el módulo de Young (módulo de elasticidad) en función de la densidad aparente expresada sobre una escala doble logarítmica para las espumas a base de taninos de pino o de mimosa usando éter dietílico (DE) o pentano (P) (Ejemplo 5).

Se observa el mismo comportamiento para éter dietílico (rombos blancos) o pentano (rombos negros) con tanino de pino.

5 Los triángulos blancos representan el resultado obtenido con tanino de mimosa y pentano. La pendiente obtenida con tanino de pino (pentano o éter dietílico) es 3,05, el doble de la obtenida con tanino de mimosa (1,56).

Eje x: $\log d(\text{g/cm}^3)$

Eje y: $\log E(\text{kN})$

10 La figura 5 muestra la fuerza de compresión en función de la densidad aparente expresada sobre una escala doble logarítmica para las espumas a base de taninos de pino o de mimosa con o sin formaldehído en presencia de éter dietílico (DE) o pentano (P) (Ejemplo 5)

Los rombos blancos representan el tanino de pino con pentano y formaldehído.

Los rombos negros representan el tanino de pino con éter dietílico y formaldehído.

Los triángulos blancos representan el tanino de mimosa con pentano y formaldehído.

Los círculos blancos representan el tanino de pino con éter dietílico sin formaldehído.

15 Las fuerzas de compresión obtenidas con las espumas a base de taninos de pino con éter dietílico o pentano son idénticas.

La línea continua corresponde a las espumas a base de taninos de pino con pentano o éter dietílico con una pendiente de 2,63 en lugar de 2,10 para las espumas a base de taninos de mimosa.

Eje x: $\log d(\text{g/cm}^3)$

20 Eje y: $\log(\text{fuerza de compresión})(\text{MPa})$

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Procedimiento general para la preparación de espumas a base de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina sin formaldehído.

25 [0140] El procedimiento presentado para el tanino de corteza de pino es representativo de otros taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina.

[0141] Los taninos se presentan en forma de un polvo obtenido mediante el secado por pulverización de una solución madre, y que opcionalmente debe refinarse por trituración en un mortero en el caso de aglomeración de las partículas.

[0142] Esta etapa no modifica el tamaño de las partículas.

30 [0143] Los taninos (tanino de corteza de pino, 9 % de humedad) se añaden a la formulación que comprende alcohol furfúrico, éter dietílico, y opcionalmente aditivos en 3 veces:

1/3 a una velocidad de agitación de 800 revoluciones/por minuto, 1/3 a una velocidad de agitación de 1300 revoluciones/por minuto y 1/3 a una velocidad de agitación de 2000 revoluciones/por minuto.

[0144] La adición debe realizarse rápidamente.

35 [0145] El medio de reacción se agita durante 20 segundos a 2000 revoluciones/por minuto, antes de añadir el catalizador (APTS, 65 % en H₂O).

[0146] Por lo tanto, el tiempo total transcurrido antes de la introducción del catalizador debe ser muy inferior a 30 minutos en este ejemplo a escala de laboratorio.

[0147] Después, el medio de reacción se agita durante 20 segundos a una velocidad inferior a 2000 revoluciones/por minuto porque se vuelve más líquido.

[0148] Después, el medio de reacción se vierte en un molde recubierto por una película de polietileno o de papel tratado con silicona, permitiendo dar la forma deseada a la espuma.

5 [0149] El inflamamiento comienza después de aproximadamente 1 a 3 minutos tras la introducción del catalizador.

Ejemplo 1.1: Variación de la cantidad de catalizador

[0150]

Formulación ABCDE

Taninos de corteza de pino (g) 30 30 30 30 30

10 APT (g) 13 11 10 12 14

Alcohol furfurílico (g) 38 38 38 38 38

Éter dietílico (g) 3 3 3 3 3

Densidad aparente (g/cm³) 0,029 0,030 0,043 0,037 0,038

Conductividad térmica (W/mK) 0,037 - - -

15 [0151] Las formulaciones A, B y D dan las espumas más homogéneas. Los procesos de exotermia y la relación cinética de endurecimiento-cinético de crecimiento están bien controlados.

Ejemplo 1.2: Variación de la cantidad de alcohol furfurílico y/o la cantidad de catalizador (APTS)

[0152]

Formulación FGH I J

20 Taninos de corteza de pino (g) 30 30 30 30 30

APTS (g) 11 10 12 10 11

Alcohol furfurílico (g) 33 33 35 35 35

Éter dietílico (g) 3 3 3 3 3

Densidad aparente (g/cm³) 0,042 - 0,032 0,029 0,029

25 [0153] Las mejores espumas obtenidas son las de las formulaciones H-J.

Ejemplo 1.3: Introducción de un aditivo en la formulación: Ejemplo PEG 400

[0154]

Formulación KLM N

Taninos de corteza de pino (g) 30 30 30 30

30 APTS (g) 11 11 11 11

Alcohol furfurílico (g) 35 35 35 35

PEG 400 (g) 4 3 2 5

Éter dietílico (g) 3 3 3 3

Densidad aparente (g/cm³) 0,023 0,021 0,025 0,0285

Conductividad térmica (W/mK) - 0,033 --

5 [0155] El PEG 400 permite disipar una parte del calor liberado durante las reacciones de polimerización, y en consecuencia pasa un mayor periodo de tiempo antes de que la espuma comience a crecer, y cuanto mayor es la cantidad de PEG añadida, mayor es el periodo de tiempo.

[0156] La exotermia se reduce en función a las dosis crecientes de PEG 400 introducido.

Ejemplo 1.4: Introducción de ácido bórico y/o ácido fosfórico

10 [0157] Las formulaciones son las mismas que en los Ejemplos 1.1, 1.2 y 1.3 a diferencia de que se introducen algunos porcentajes (del 1 al 5 % en peso) de ácido bórico y/o ácido fosfórico. Por lo tanto, el porcentaje de los demás compuestos es ligeramente muy reducido (por ejemplo el APTS) de manera que el total sea siempre el 100 %.

15 [0158] La presencia de ácido bórico y/o fosfórico como aditivos en la formulación (por lo tanto en el contenido de algunos porcentajes en masa) no entraña ninguna modificación significativa de las propiedades físicas, sino solamente un carácter retardador de llama que se mejora así adicionalmente en relación con las espumas que están desprovistas de los mismos.

Ejemplo 2: Preparación de espumas carbonosas a partir de espumas sin formaldehído

20 [0159] Una muestra de espumas del Ejemplo 1 se introduce en un tubo de cuarzo colocado en un horno tubular horizontal. La pirólisis se realiza por calentamiento a 4 °C/min en una atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura final de 900 °C que se mantiene durante 2 horas.

[0160] Después, el calentamiento se detiene y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno.

25 [0161] Se obtienen espumas carbonosas de aspecto vítreo, de color negro, quebradizas y brillantes. A una densidad aparente equivalente, no hay ninguna diferencia notable en las propiedades en comparación con las de las espumas carbonosas cuyo precursor no contiene formaldehído.

Ejemplo 3: Procedimiento general para la preparación de espumas a base de taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina con formaldehído.

[0162] El procedimiento presentado para el tanino de corteza de pino es representativo de otros taninos de tipo procianidina y/o prodelfinidina.

30 [0163] Los taninos se presentan en forma de un polvo que se obtiene mediante secado por pulverización de una solución madre, y que debe refinarse opcionalmente por trituración en mortero en caso de aglomeración de las partículas.

[0164] Esta etapa no modifica la dimensión de las partículas.

35 [0165] Los taninos (tanino de corteza de pino, 9 % de humedad) se añaden a la formulación que comprende alcohol furfúrico, éter dietílico, formaldehído (37 % en H₂O) y opcionalmente aditivos en 3 veces:

1/3 a una velocidad de agitación de 800 revoluciones/por minuto, 1/3 a una velocidad de agitación de 1300 revoluciones/por minuto y 1/3 a una velocidad de agitación de 2000 revoluciones/por minuto.

[0166] La adición debe realizarse rápidamente.

40 [0167] El medio de reacción se agita durante 20 segundos a 2000 revoluciones/por minuto, antes de añadir el catalizador (APTS, 65 % en H₂O).

[0168] Por lo tanto, el tiempo total transcurrido antes de la introducción del catalizador debe ser muy inferior a 30 minutos en este ejemplo a una escala de laboratorio.

[0169] Después, el medio de reacción se agita durante 20 segundos a una velocidad inferior a 2000 revoluciones/por minuto porque se vuelve más líquido.

- 5 [0170] Si el diámetro del vaso de precipitados no es demasiado grande, la hélice del agitador ligeramente debe situarse alejada del centro, y con el fin de optimizar la agitación, hay que romper el vórtice.

[0171] Después, el medio de reacción se vierte en un molde recubierto con una película de polietileno o papel tratado con silicona, permitiendo dar la forma deseada a la espuma.

[0172] El inflamamiento comienza después de aproximadamente 1 a 3 minutos tras la introducción del catalizador.

10 Formulación O

Taninos de corteza de pino (g) 30

APTS (g) 11

Formaldehído (g) 7,5

Alcohol furfurílico (g) 19

15 PEG 400 (g) 4,5

Éter dietílico (g) 3

Picnometría de la formulación O:

[0173]

Densidad de la estructura de la espuma: 1,41 g/cm³

20 Densidad de la estructura después de la trituración: 1,45 g/cm³

Porcentaje de porosidad abierta: 97 %

Densidad aparente: 0,103 g/cm³

Ejemplo 4: Preparación de espumas carbonosas a partir de espumas con formaldehído

[0174] Se utiliza el mismo protocolo que en el ejemplo 2.

- 25 [0175] A una densidad aparente equivalente, no hay ninguna diferencia notable de propiedades en comparación con las espumas carbonosas cuyo precursor contiene inicialmente formaldehído.

Ejemplo 5: Comparación de las espumas obtenidas con tanino de mimosa o tanino de pino en presencia o ausencia de formaldehído y un agente espumante seleccionado entre pentano o éter dietílico y comparación con espumas fenólicas.

30

[0176]

Compuesto	Pino	Pino + Formaldehído	Mimosa + Formaldehído
Taninos	30	30	30
Alcohol Furfurílico (g)	35	19	10,5
Formaldehído (g)	-	7,4	7,4
Agua	-	-	6
PEG 400	3	4,5	-
Agente espumoso (g) (Eter dietílico (DE) O pentano (P))	DE = 0,1 à 3	DE = 2 à 6 P = 3 à 6,5	P = 4 à 6
Acido para tolueno Sulfónico (g)	11	11	11

	Densidad (g.cm ³)	Tanino de pino sin Formaldehído	Tanino de pino con Formaldehído	Espumas de a partir de tanino de mimosa*	Espumas carbonadas à partir de tanino de mimosa*	Espumas fenólicas **
Módulo de elasticidad (MPa)	0,035	0,18	-	1,91	3,78	
	0,04	0,31	-	2,47	5,79	
	0,05	0,29	0,41	3,79	11,82	
	0,06	0,17	0,97	5,38	21,17	
	0,07	0,21	1,49	6,69	27,17	
	0,11	-	7,16	12,25	55,02	
	0,14	-	20,4	16,42	75,90	
	0,19	-	26	23,37	110,71	
Contracción de Compresión (MPa)	0,035	0,028	-	0,11	0,55	
	0,04	0,034	-	0,14	0,69	
	0,05	0,041	0,06	0,20	1,00	0,76
	0,06	0,042	0,09	0,27	1,37	
	0,07	0,058	0,12	0,33	1,68	
	0,11	-	0,045	0,59	2,99	
	0,14	-	1,03	0,78	3,98	2,17
	0,19	-	1,75	1,10	5,61	

*A. Celzard and al., (Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression. "Materials Science and Engineering A, 2010; volume 517, nº16-17, pages 4438-4446

- 5 **Shen and Nutt, Mechanical characterisation of short fiber reinforced phenolic foams. Compos., 2003 vol 34, nº9, pages 899-906); Auad and al., 2007, Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams, J. Appl Polym;

[0177] Las espumas a base de taninos de pino sin formaldehído tienen un módulo de elasticidad de 0,023 MPa por término medio y no se observa ninguna evolución con la densidad aparente, lo que puede deberse a la fragilidad del material que se representa por la fuerza de compresión que es baja: de 0,028 MPa a 0,058 MPa para densidades de 0,035 a 0,07 g/cm³ respectivamente.

[0178] Cuando se añade el formaldehído, las espumas a base de taninos de pino son más sólidas y a menor densidad aparente, sus propiedades mecánicas son inferiores que las obtenidas con las espumas a base de taninos

de mimosa. Pero a una mayor densidad aparente, las espumas a base de taninos de pino tienen mejores propiedades mecánicas que las espumas a base de taninos de mimosa.

[0179] Por lo tanto, puede concluirse que las espumas a base de taninos de pino tienen mejores propiedades para valores de densidad aparente superiores a $0,10 \text{ g/cm}^3$ para el módulo de Young y superiores a $0,14 \text{ g/cm}^3$ para la fuerza de compresión respectivamente.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, mezclado con alcohol furfúrico para la implementación de una reacción de polimerización para la preparación de espumas rígidas, siendo dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, en particular, tanino de corteza de pino.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de tanino-alcohol furfúrico está desprovista de formaldehído.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de tanino-alcohol furfúrico comprende formaldehído.
- 10 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente un disolvente volátil, en particular éter dietílico, un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico, y opcionalmente uno o más aditivos.
5. Espuma rígida que comprende al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, polimerizada con alcohol furfúrico y desprovista de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina polimerizado con alcohol furfúrico, siendo dicho tanino en particular un tanino de corteza de pino.
- 15 6. Espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 5, desprovista de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina.
- 20 7. Espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 6, que tiene una densidad aparente comprendida entre $0,01 \text{ g/cm}^3$ a $0,16 \text{ g/cm}^3$, en particular $0,02 \text{ g/cm}^3$ a $0,025 \text{ g/cm}^3$ y/o una conductividad térmica comprendida entre $0,03 \text{ W/m/K}$ a $0,05 \text{ W/m/K}$, en particular $0,030 \text{ W/m/K}$ y/o un módulo de elasticidad comprendido entre $0,05 \text{ MPa}$ a 14 MPa , en particular $0,1 \text{ MPa}$.
8. Espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina y desprovisto de productos de policondensación de formaldehído con dicho tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina.
- 25 9. Espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 8, que tiene una densidad aparente comprendida entre $0,01 \text{ g/cm}^3$ a $0,20 \text{ g/cm}^3$, particularmente de $0,01 \text{ g/cm}^3$ a $0,16 \text{ g/cm}^3$, en particular $0,07 \text{ g/cm}^3$ y/o una conductividad térmica comprendida entre $0,03 \text{ W/m/K}$ a $0,06 \text{ W/m/K}$, particularmente de $0,03 \text{ W/m/K}$ a $0,05 \text{ W/m/K}$, en particular $0,039 \text{ W/m/K}$ y/o un módulo de elasticidad comprendido entre $0,16 \text{ MPa}$ a 30 MPa , particularmente de $0,16 \text{ MPa}$ a 16 MPa , ventajosamente $2,5$, en particular $1,49 \text{ MPa}$.
- 30 10. Espuma rígida de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende además uno o más aditivos, en particular seleccionados entre el grupo que comprende un tensioactivo, ácido bórico, ácido fosfórico, PEG y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento de preparación de una espuma rígida como se ha definido en la reivindicación 5, que comprende de dos a cinco etapas de introducción de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina, con alcohol furfúrico.
- 35 12. Procedimiento de preparación de una espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dichas etapas de poner en contacto al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina con alcohol furfúrico se realizan en presencia de un disolvente volátil, en particular éter dietílico, y opcionalmente aditivos, en un tiempo inferior a 30 minutos, preferentemente inferior a 20 minutos y más preferentemente inferior a 10 minutos.
- 40 13. Procedimiento de preparación de una espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, que comprende además de una etapa de adición de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.
14. Procedimiento de preparación de una espuma rígida de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende las siguientes etapas:
- A. Puesta en contacto de una fracción en peso de la cantidad total de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina a

implementar, en particular 1/3, con una mezcla que comprende alcohol furfúrico, éter dietílico y opcionalmente aditivos,

B. Agitación de la mezcla de la etapa a.

C. Introducción de una segunda fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

5 D. Introducción de una tercera fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

E. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico y opcionalmente aditivos durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

F Adición opcional de otros aditivos a esta mezcla y agitación hasta que se complete la homogeneización.

10 G. Adición a la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.

H. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico, opcionalmente aditivos y el catalizador a una velocidad equivalente a la de la etapa c durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende las siguientes etapas:

15 A. Introducción de una fracción en peso de la cantidad total de al menos un tanino de tipo procianidina y/o prodelfinidina, desprovisto de tanino de tipo prorobinetidina y/o profisetinidina a implementar, en particular 1/3, en una mezcla que comprende alcohol furfúrico, éter dietílico, formaldehído y opcionalmente aditivos,

B. Agitación de la mezcla de la etapa a.

C. Introducción de una segunda fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

20 D. Introducción de una tercera fracción en peso equivalente a la de la etapa a. y agitación.

E. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico, formaldehído y opcionalmente aditivos durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

F Adición opcional de otros aditivos a esta mezcla y agitación hasta que se complete la homogeneización.

25 G. Adición a la mezcla que comprende la cantidad total de tanino de un catalizador, en particular ácido paratoluenosulfónico.

H. Agitación de la mezcla que comprende la cantidad total de tanino, alcohol furfúrico, éter dietílico, formaldehído, opcionalmente aditivos y el catalizador a una velocidad equivalente a la de la etapa c durante un tiempo que asegure la homogeneidad de la mezcla.

30 16. Espuma carbonosa que puede obtenerse por pirólisis de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.

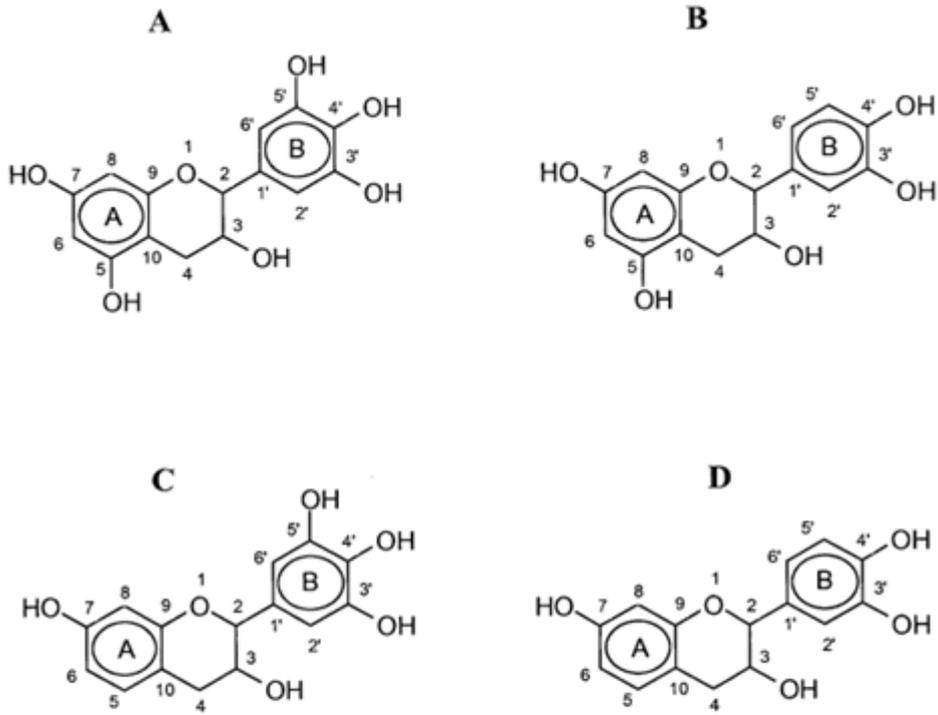


Figura 1

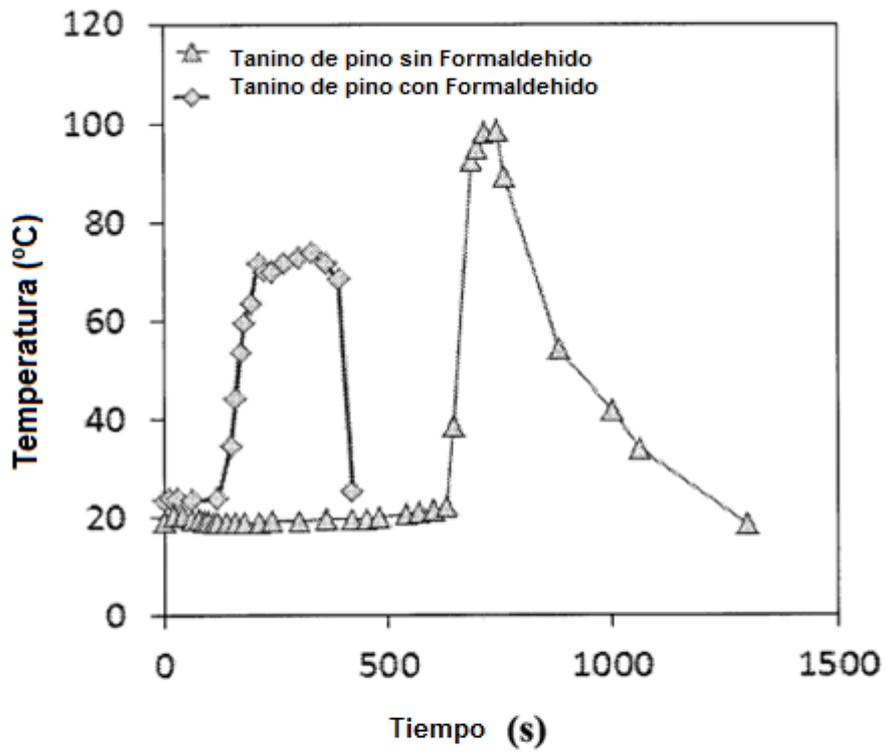


Figura 2

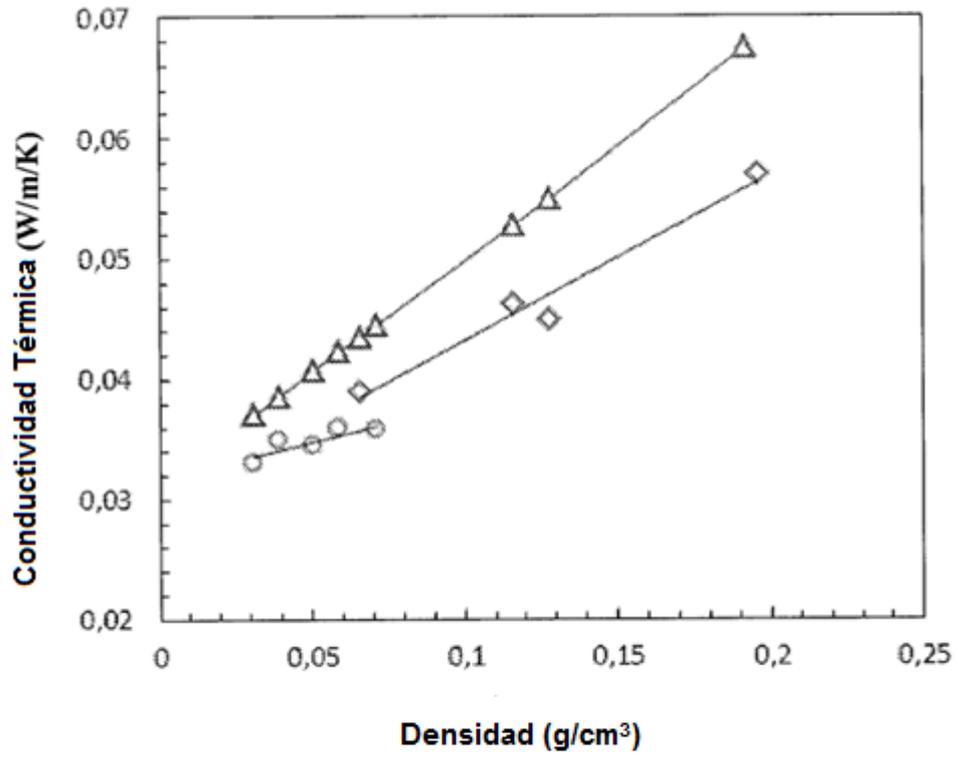


Figura 3

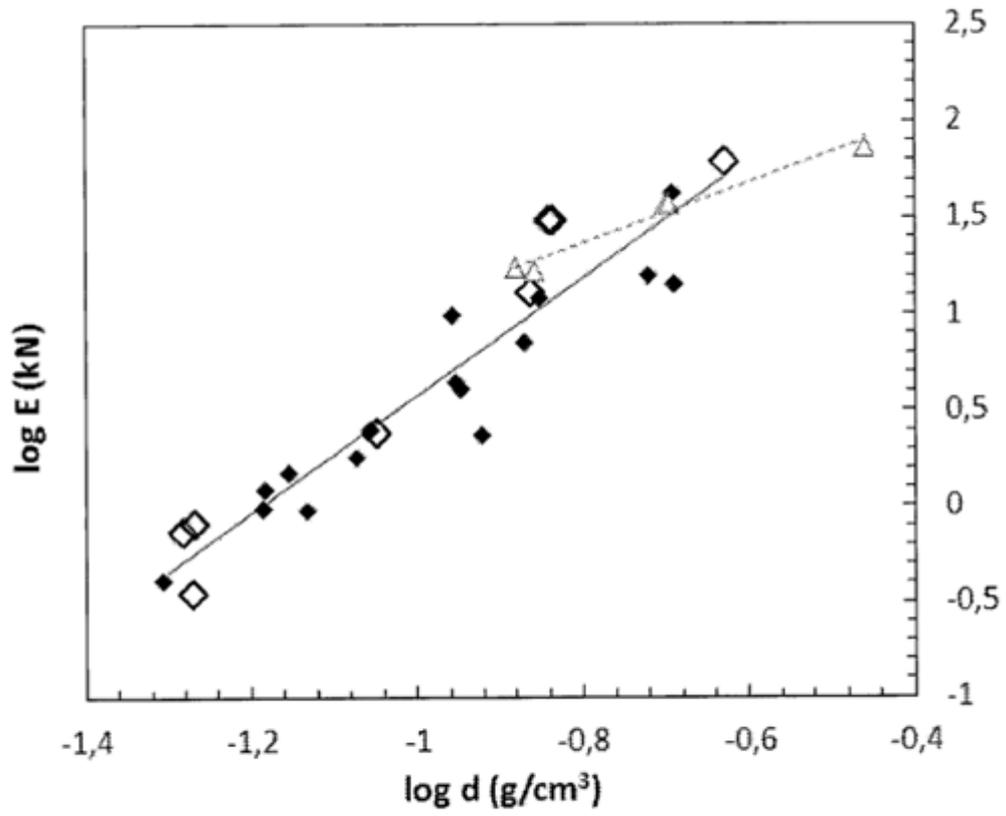


Figura 4

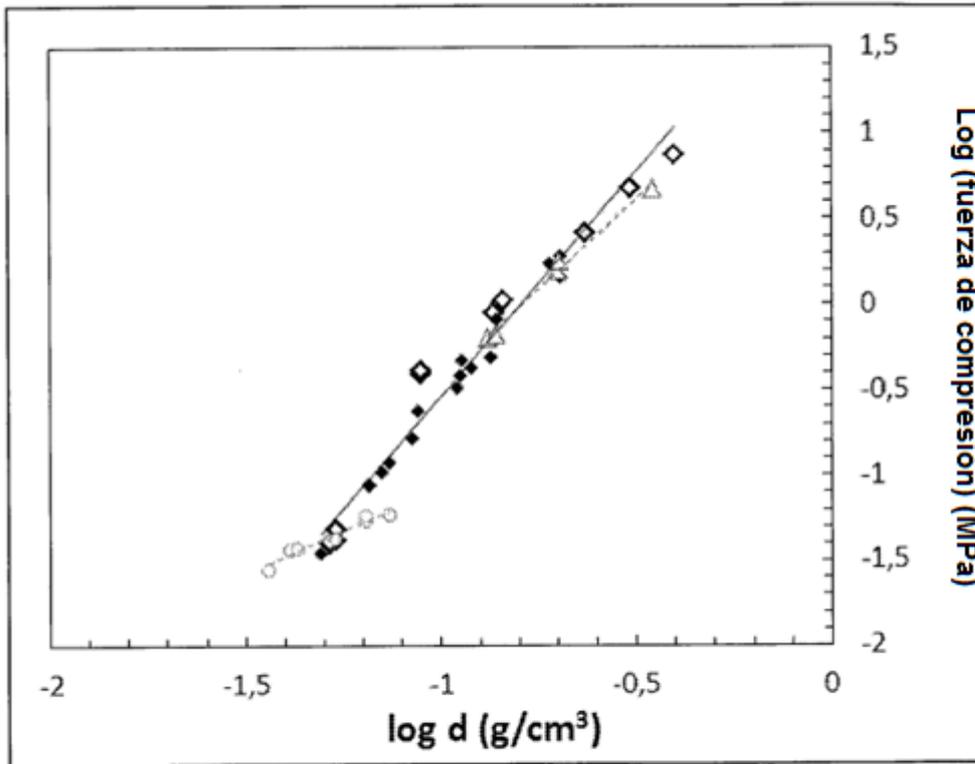


Figura 5