

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 507**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

B32B 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012 E 12726683 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2714786**

54 Título: **Espumas fenólicas con agente de soplado 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

25.05.2011 US 201161489807 P

25.05.2011 US 201161489854 P

25.05.2011 US 201161489847 P

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

04.02.2016

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es:

**COBB, MICHAEL W.;
HARMER, MARK ANDREW;
KAPUR, VIVEK;
LIAUW, ANN Y y
WILLIAMS, SHARLENE RENEE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 558 507 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 fenólicas con agente de soplado 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere en general a espumas fenólicas y en particular a composiciones y procedimientos para preparar espumas fenólicas de celdas cerradas que comprenden FEA-1100.

Información de los antecedentes

10 Debido a la reducción de los recursos energéticos mundiales y al calentamiento global, hay un impulso para mejorar la eficiencia energética de los edificios comerciales y residenciales nuevos y existentes. Una de las estrategias es mejorar el aislamiento térmico alrededor de los edificios. Actualmente, la industria de la construcción usa varias formas diferentes de materiales de aislamiento, por ejemplo, fibras de vidrio y fibras minerales. Sin embargo, las fibras de vidrio y las minerales muestran una alta conductividad térmica, en el intervalo de 0,03-0,04 W/m.K. En comparación, los aerogeles muestran una conductividad térmica en el intervalo de 0,008-0,012 W/m.K, pero los aerogeles son muy frágiles y carecen de la resistencia mecánica que se necesita para el aislamiento térmico para las aplicaciones en la construcción.

15 Aparte del aislamiento con fibras, ciertos tipos de espumas poliméricas se usan comúnmente para aplicaciones de aislamiento, que muestran una conductividad térmica entre la de las fibras de vidrio y los materiales de aerogel. Sólo las espumas que son sopladas a partir de agentes de soplado de baja conductividad térmica y dan como resultado estructuras predominantemente de celdas cerradas, con una fracción significativa del agente de soplado atrapado dentro de las celdas cerradas, pueden mostrar una baja conductividad térmica y altos valores de aislamiento. Las espumas comerciales con un alto valor de aislamiento son sopladas con líquidos de baja temperatura de ebullición, tales como clorohidrofluorocarbonos (CHFC) y clorofluorocarbonos (CFC). Sin embargo, estos compuestos halogenados han sido implicados en la reducción de la capa de ozono de la tierra, y por lo tanto se han eliminado gradualmente mediante el protocolo de Montreal. Como resultado, los fabricantes de espumas de celdas cerradas usan ciertos hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa y HFC-365mfc. Estos agentes de soplado alternativos no plantean ningún riesgo significativo para la capa de ozono debido a su potencial de reducción de la capa de ozono (ODP) casi cero. Sin embargo, estos agentes de soplado HFC están comenzando a provocar una preocupación medioambiental significativa porque muestran un alto potencial de calentamiento global (GWP), debido a su contribución al efecto "invernadero". Para sortear las preocupaciones de calentamiento global, los fabricantes de espuma están recurriendo al uso de hidrocarburos tales como pentano, ciclopentano e isopentano. Estos hidrocarburos ayudan desde luego a mejorar la preocupación por el GWP. Sin embargo, estos hidrocarburos son inflamables, y debido a su mayor conductividad térmica en fase de vapor, ofrecen una menor capacidad de aislamiento que los CFC, CHFC y HFC. De este modo, hay una gran necesidad de usar un agente de soplado que ofrezca una baja conductividad térmica a una espuma de celdas cerradas, que sea ininflamable y que no tenga un efecto dañino para el medio ambiente.

35 La solicitud de patente de EE.UU. nº 20100280141 describe el uso de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como agente de soplado inflamable, de bajo GWP, OPD cero y de baja conductividad térmica para espumas de poliuretanos (PU) y de poliisocianurato (PIR). Ambas espumas de celdas cerradas de PU y PIR han mostrado tener excelentes propiedades de aislamiento. Sin embargo, estos materiales son inflamables y su uso en el aislamiento de edificios, especialmente edificios comerciales de gran altura, está siendo limitado debido a las normativas de construcción locales.

40 Por tanto, hay una necesidad de espumas poliméricas de baja conductividad térmica e ignífugas con una estructura de celdas cerradas, con un agente de soplado con ODP cero y bajo GDP.

Sumario de la invención

En un aspecto de la invención, hay una espuma que comprende:

- 45 (a) Una fase polimérica continua que define una pluralidad de celdas, en la que:
- la fase polimérica continua comprende un resol de fenol-formaldehído derivado de un fenol y formaldehído,
 - la pluralidad de celdas comprende una pluralidad de celdas abiertas y una pluralidad de celdas cerradas, con un contenido de celdas abiertas determinado conforme a la norma ASTM D6226-5 inferior a 50%, y
- 50 (b) una fase discontinua dispuesta en al menos una parte de la pluralidad de celdas cerradas, comprendiendo la fase discontinua 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

La descripción general anterior y la descripción detallada que sigue son sólo ilustrativas y explicativas, y no restringen la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

5 Se describe una espuma que comprende una fase polimérica continua que define una pluralidad de celdas, en la que la fase polimérica continua comprende un resol de fenol-formaldehído derivado de un fenol y formaldehído, y en la que la pluralidad de celdas comprende una pluralidad de celdas abiertas y una pluralidad de celdas cerradas. La espuma comprende también una fase discontinua dispuesta en al menos una parte de la pluralidad de celdas cerradas, comprendiendo la fase discontinua 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

10 Como se usa en la presente invención, la expresión "celda abierta" hace referencia a celdas individuales que están quebradas o abiertas, o interconectadas produciendo una espuma "de esponja" porosa, en las que la fase gaseosa puede moverse de celda a celda. Como se usa en la presente invención, la expresión "celda cerrada" hace referencia a celdas individuales que están separadas, es decir, cada celda cerrada está rodeada por paredes poliméricas que reducen al mínimo el flujo de una fase gaseosa de celda a celda. Debe notarse que la fase gaseosa puede disolverse en la fase polimérica además de quedarse atrapada dentro de la celda cerrada. Además, la composición gaseosa de la espuma de celdas cerradas en el momento de la fabricación no corresponde necesariamente a la composición gaseosa de equilibrio después de envejecimiento o un uso prolongado. De este modo, el gas en una espuma de celdas cerradas muestra frecuentemente cambios de composición cuando la espuma envejece, conduciendo a tal fenómeno conocido como aumento de la conductividad térmica o pérdida de valor de aislamiento.

20 En una realización, la espuma tiene un contenido de celdas abiertas inferior a 50% o inferior a 40%, o inferior a 30%, determinado conforme a la norma ASTM D6226-5. En otra realización, la espuma tiene un contenido de celdas abiertas inferior a 20%, o inferior a 10%, determinado conforme a la norma ASTM D6226-5.

En una realización, la fase polimérica continua de la espuma comprende un resol de fenol-formaldehído derivado de un fenol y formaldehído presentes como agentes reaccionantes, en una relación en peso en el intervalo de 1:0,3 a 1:3,5 o 1:0,7 a 1:1,6.

25 El fenol usado en el resol de fenol-formaldehído puede ser fenol o un fenol sustituido. Como se usa en la presente invención, la expresión "fenol sustituido" hace referencia a una molécula que contiene un lugar reactivo fenólico y puede contener otro grupo o resto sustituyente. Fenoles ilustrativos incluyen, pero no están limitados a, etil fenol, *p*-*terc*-butil fenol; orto, meta y *p*-cresol, resorcinol, catecol, xilenol, y similares.

30 En una realización, el resol de fenol-formaldehído deriva de un fenol, formaldehído, y un agente reaccionante que comprende agua, metanol, etilenglicol, polioli, propanodiol, furfural, alcohol furfúrico, urea, resorcinol, o sus mezclas. El agente reaccionante puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-10% o 0,5-5% en peso, basado en el peso total del resol de fenol-formaldehído.

En otra realización, el resol de fenol-formaldehído deriva de un fenol, formaldehído y urea, y en la que el fenol y la urea están presentes en una relación en peso de 1:0,005 a 1:0,05 o 1:0,01 a 1:0,05.

35 Como se usa en la presente invención, la expresión "agente de soplado" se usa de manera intercambiable con la expresión "agente de expansión de espuma". En general, el agente de soplado debe ser volátil e inerte, y puede ser inorgánico u orgánico. En una realización, la espuma comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, disponible como FEA-1100 de E.I. Dupont de Nemours and Company (Wilmington, DE). En otra realización, la espuma comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y al menos uno de dióxido de carbono, hidrocarburos tales como pentano, isopentano, ciclopentano, éter de petróleo y éter, hidroclorofluorocarbonos tales como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), disponibles en Honeywell (Morristown, NJ), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365), disponible como Solkane® 365mfc de Solvay Chemicals (Bruselas, Bélgica), hidrocarburos incompletamente halogenados tales como 2-cloropropano, fluorocarbonos tales como diclorodifluorometano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), triclorotrifluoroetano (CFC-113), 45 tricloromonofluorometano (CFC-11), o sus mezclas.

50 Como se usa en la presente invención, el potencial de reducción de la capa de ozono (ODP) de un compuesto químico es la cantidad relativa de degradación de la capa de ozono que puede provocar, fijándose el triclorofluorometano (CFC-11) a un ODP de 1,0. Como se usa en la presente invención, el potencial de calentamiento global (GWP) usado en la presente invención es una medida relativa de cuánto calienta un gas de invernadero atrapado en la atmósfera. Compara la cantidad de calor atrapado por una cierta masa del gas en cuestión con la cantidad de calor atrapado por una masa similar de dióxido de carbono, que se fija en 1 para los horizontes de todos los tiempos (20 años, 100 años y 500 años). Por ejemplo, el CFC-11 tiene un GWP (100 años) de 4750. Por tanto, desde la perspectiva del calentamiento global, un agente de soplado debe tener un ODP cero y un GWP lo más bajo posible.

55 En algunas realizaciones, al menos uno de los agentes de soplado tiene un potencial de reducción de la capa de ozono (ODP) inferior a 2, o inferior a 1 o 0. En otras realizaciones, al menos uno de los agentes de soplado tiene un potencial de calentamiento global (GWP) inferior a 5000, o inferior a 1000, o inferior a 500. Un agente de soplado ilustrativo con ODP cero y un bajo GWP es el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (ODP = 0 y GWP = 5).

En una realización, la espuma tiene una densidad en el intervalo de 10-500 kg/m³, o de 20-100 kg/m³, o 20-80 kg/m³.

En otra realización, la espuma tiene una conductividad térmica en el intervalo de 0,015-0,035 W/m.K, o 0,015-0,03 W/m.K. La conductividad total de la espuma está considerablemente determinada por la conductividad térmica de la fase gaseosa o la fase discontinua y del contenido de celdas abiertas de la espuma. Esto es debido a que la fase gaseosa o la fase discontinua dispuesta en al menos una parte de la pluralidad de las celdas cerradas en una espuma de baja densidad (con una densidad en el intervalo de 20-80 kg/m³), constituye usualmente aproximadamente 95% del volumen total de la espuma. Por tanto, solamente las espumas que son sopladas a partir de agentes de soplado de baja conductividad térmica, y resultan en estructuras de celdas cerradas, con una fracción significativa del agente de soplado atrapado dentro de las celdas cerradas, pueden mostrar una conductividad térmica inferior a la del aire. Por ejemplo, si el contenido de celdas abiertas de una espuma de baja densidad es superior a 90%, entonces la espuma estará constituida sobre todo de aire, que muestra una conductividad térmica en el intervalo de 0,025-0,026 W/m.K a temperatura ambiente. De este modo, una espuma predominantemente de celdas abiertas (con un contenido de celdas abiertas superior a 90%), mostrará una conductividad térmica superior a 0,025 W/m.K. De manera similar, una espuma predominantemente de celdas cerradas (con un contenido de celdas cerradas superior a 90%), tendrá una conductividad térmica determinada por la conductividad térmica de la fase gaseosa del agente de soplado. Para espumas con un nivel intermedio (20-80%) de un contenido de celdas abiertas y/o celdas cerradas, la conductividad térmica de la espuma estará determinada por la fracción en volumen y la conductividad térmica del agente de soplado.

Para varias diferentes aplicaciones en las que se necesita un aislamiento térmico, es deseable que el material de aislamiento muestre una baja inflamabilidad. La inflamabilidad de un material puede evaluarse mediante varios métodos diferentes conocidos por los expertos en la técnica. Un método es medir el índice límite de oxígeno (LOI), que representa la concentración de oxígeno que se necesita para mantener una llama durante la combustión de un material (ASTM 2863). Cuanto mayor sea el LOI de un material menor será su inflamabilidad. De este modo, es deseable que las espumas aislantes muestren un LOI lo más alto posible. En una realización, la espuma descrita tiene un índice límite de oxígeno (LOI) de al menos 23, o al menos 25, o al menos 30.

Además del contenido de celdas cerradas, el tamaño de las celdas en una espuma puede afectar también la conductividad térmica resultante. Además de las propiedades térmicas, el tamaño de las celdas de la espuma puede afectar también otras propiedades de la espuma, tales como, pero no limitadas a, las propiedades mecánicas. En general, es deseable que las celdas de la espuma sean pequeñas y uniformes. Sin embargo, el tamaño de las celdas no puede reducirse indefinidamente porque para una densidad dada, si el tamaño de las celdas se vuelve demasiado pequeño, el espesor de las paredes de las celdas puede volverse extremadamente delgado, y por tanto pueden volverse débiles y romperse durante el procedimiento de soplado o durante el uso. Por tanto, hay un tamaño óptimo para las celdas dependiendo de la densidad de la espuma y su uso. En una realización, una celda, o una celda abierta o una celda cerrada, tiene un tamaño medio inferior a 500 micrómetros. En otra realización, la celda tiene un tamaño medio inferior a 300 micrómetros, y en aún otra realización la celda tiene un tamaño medio inferior a 200 micrómetros. El tamaño de las celdas puede medirse mediante métodos diferentes conocidos por los expertos en la técnica de la evaluación de materiales porosos. En un método, las secciones delgadas de la espuma pueden cortarse y someterse a una determinación óptica o por microscopía electrónica, tal como usando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S2100, disponible en Hitachi Instruments (Schaumburg, Ill).

En una realización, la fase polimérica continua comprende además uno o más tensioactivos, con al menos un tensioactivo iónico o no iónico, que incluye tensioactivos poliméricos. Una clase de tensioactivos adecuados incluye copolímeros de siloxano-oxialquileno, tales como los que contienen Si-O-C así como enlaces Si-C. Los copolímeros de siloxano-oxialquileno pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios. Los copolímeros de siloxano-oxialquileno típicos contienen un resto de siloxano compuesto de unidades dimetilsililoxi recurrentes finalizadas con bloques de unidades de monometilsiloxi y/o trimetilsiloxi, y al menos una cadena de polioxilquileno compuesta de unidades de oxietileno y/o oxipropileno rematadas con un grupo orgánico tal como un grupo de etilo. Los tensioactivos de copolímeros de siloxano-oxialquileno adecuados incluyen, pero no están limitados a, polisiloxanos modificados con poliéter, disponibles como Tegostab B8406 de Evonik Goldschmidt Corporation (Hopewell, VA), heptametiltrisiloxano modificado con poli(óxido de alquileno) disponible como Silwet L-77 de OSi Specialties (Danbury CT).

Otra clase de tensioactivos adecuados incluye tensioactivos de silicona tales como tensioactivos de silicona L-7003, L-5350, L-5420 y L-5340, todos disponibles en Union Carbide Corporation, y el tensioactivo de silicona SFTM 1188, disponible en GE Bayer Silicones.

Otra clase de tensioactivos adecuados incluye tensioactivos orgánicos no iónicos tales como los productos de condensación de óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas, y alquilfenoles tales como nonilfenol, dodecilfenol, y similares. Los tensioactivos orgánicos no iónicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, tensioactivos no iónicos Pluronic®, disponibles en BASF Corp., (Florham Park, NJ), TergitolTM, Brij® 98, Brij® 30 y Triton X 100, todos disponibles en Aldrich Chemical Company, y Merpol®LF, disponible en E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington DE). Un tensioactivo iónico adecuado incluye, pero no está limitado a, dodecilsulfonato sódico (SDS).

En otra realización, la fase polimérica continua comprende además uno o más catalizadores ácidos. Los catalizadores ácidos adecuados incluyen, pero no están limitados a, ácido bencenosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, ácido xilensulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido etilbencenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido clorhídrico o sus mezclas.

- 5 En otra realización, la fase polimérica continua comprende además uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, pero no están limitados a, fibra de celulosa, celulosa bacteriana, fibra de sisal, arcilla, arcilla de tipo de caolín, mica, vermiculita, sepiolita, hidrotalcita y otros materiales inorgánicos en placas, fibras de vidrio, fibra poliméricas, fibras de alúmina, fibras de aluminosilicato, fibras de carbono, nanofibras de carbono, poli-1,3-glucano, fibras de Lyocell, quitosano, boehmita (AlO.OH), óxido de circonio, o sus mezclas. El aditivo puede ser también un
10 plastificante que comprende un poliol de poliéster, formado por la reacción de un ácido carboxílico poliprótico con un alcohol polihidroxiado seleccionado de dihidroxilado a pentahidroxiado. Ejemplos del ácido incluyen, pero no están limitados a, ácido adípico, ácido sebáico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico y ácido ftálico. Ejemplos del alcohol polihidroxiado incluyen, pero no están limitados a, etilenglicol, propilendiol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol. En una realización, el plastificante es poliol de
15 poliesté. El peso molecular medio está en el intervalo de 100-50.000 g/mol, o 200-40.000 g/mol o 200-1000 g/mol.

En una realización, la espuma de fenol-formaldehído está dispuesta entre dos materiales no espumosos similares o distintos, también denominados revestimientos, para formar una estructura de panel emparedado. Puede usarse cualquier material adecuado para los revestimientos. En una realización, los revestimientos pueden estar formados a partir de un metal tal como, pero no limitado a, aluminio y acero inoxidable. En otra realización, los revestimientos
20 pueden estar formados a partir de contrachapado, cartón, tablero de material compuesto, tablero de virutas orientadas, tablero de yeso, tablero de fibra de vidrio, y otros materiales de construcción conocidos por los expertos en la técnica. En otra realización, los revestimientos pueden estar formados a partir de materiales no tejidos tales como Tyvek® y Typar®, disponibles en E. I. DuPont de Nemours & Company o a partir de materiales tejidos tales como lienzo y otras telas.

25 Las espumas fenólicas descritas son espumas rígidas de baja densidad, con baja conductividad térmica y una baja inflamabilidad. Las espumas fenólicas descritas podrían usarse para diversas aplicaciones, que incluyen, pero no están limitadas a, aislamiento térmico de envolturas de edificios y aparatos domésticos e industriales. Además, las espumas descritas pueden usarse también en combinación con otros materiales tales como aerogeles de sílice como soporte para el aerogel frágil, y potencialmente como un soporte del catalizador.

30 Como se usa en la presente invención, las expresiones “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubra una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo, o aparato que comprenda una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo aquellos elementos, sino que puede incluir otros elementos que no estén listados expresamente o sean inherentes a tal procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se
35 manifieste expresamente lo contrario, “o” hace referencia a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante uno cualquiera de lo siguiente: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente), y tanto A como B son verdaderos (o presentes).

Como se usa en la presente invención, con la frase “uno o más” se pretende que se cubra una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, uno o más de A, B y C implica uno cualquiera de lo siguiente: A solo, B solo, C solo, una
40 combinación de A y B, una combinación de B y C, una combinación de A y C, o una combinación de A, B y C.

También, el uso de “un” o “uno” se emplea para describir elementos y descritos en la presente invención. Esto se hace simplemente por utilidad y para dar un sentido general al alcance de la invención. Esta descripción debe interpretarse para incluir uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, al menos que sea obvio que signifique otra cosa.

45 A menos que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen el mismo significado que comprende comúnmente una persona de habilidad normal en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente invención en la práctica o ensayos de las realizaciones de las composiciones descritas, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, que incluye
50 definiciones, será la que controle. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solamente ilustrativos, y no se pretende que sean limitantes.

En la memoria descriptiva anterior, los conceptos se han descrito con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, una persona de habilidad normal en la técnica aprecia que pueden hacerse diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de la invención, como se describe en las reivindicaciones siguientes.

55 Se han descrito anteriormente beneficios, otras ventajas, y soluciones a problemas con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, ventajas, soluciones a problemas, y cualquier característica(s) que pueda(n) provocar que se produzca o que se vuelva más pronunciado cualquier beneficio, ventaja o solución, no ha de interpretarse como una característica crítica, necesaria o esencial de cualquiera o de todas las realizaciones.

5 Ha de apreciarse que ciertas características que, por claridad, se describen en la presente invención en el contexto de realizaciones distintas, pueden proporcionarse también en combinación en una única realización. A la inversa, diversas características que, por brevedad, se describen en el contexto de una realización única, pueden proporcionarse también por separado o en cualquier subcombinación. Además, la referencia a los valores expresados en intervalos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

Los conceptos descritos en la presente invención se describirán con más detalle en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

Los ejemplos citados en la presente memoria se refieren a espumas fenólicas derivadas de un fenol y formaldehído. La discusión siguiente describe cómo se forma una espuma fenólica.

10 Ejemplos

Métodos de ensayo

Determinación de la densidad

15 La densidad aparente (ρ) de las espumas se determinó a) cortando una espuma en una forma regular tal como un cubo rectangular o cilindro, b) midiendo las dimensiones y el peso de la pieza de espuma, c) evaluando el volumen de la pieza de espuma, y luego dividiendo el peso de la pieza de espuma entre el volumen de la pieza de espuma.

20 Más específicamente, se cortaron tres piezas cilíndricas a partir de una espuma de ensayo, usando un vaciador de latón con un diámetro interno de 1,651 mm (0,065"), para calcular la densidad aparente media de la espuma de ensayo. El diámetro y la longitud de las piezas cilíndricas se determinaron usando calibres Vernier, y luego se calculó el volumen (V) del cilindro. Se determinó la masa (m) de cada pieza cilíndrica y se usó para calcular la densidad aparente (ρ_a) de cada pieza de espuma.

$$\rho_a = \frac{m}{V}$$

Contenido de celdas abiertas

El contenido de celdas abiertas de las espumas se determinó usando la norma ASTM D6226-5. Todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente de 24°C.

25 La densidad en picnómetro (ρ) de cada pieza cilíndrica se determinó usando un picnómetro de gas, modelo # AccuPyc 1330 (Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, EE.UU.) a temperatura ambiente, utilizando nitrógeno gaseoso.

30 El AccuPyc funciona midiendo la cantidad de gas desplazado. Se colocó una pieza de espuma cilíndrica en la cámara del picnómetro, y determinando las presiones tras llenar la cámara con el gas de ensayo, y descargándolo en una segunda cámara vacía, se calculó el volumen (V_s) de la pieza de espuma cilíndrica que no fue accesible al gas de ensayo. Esta determinación se repitió cinco veces para cada pieza cilíndrica de espuma, y se calculó el valor medio para V_s .

La fracción en volumen de celdas abiertas (O_v) en una muestra de espuma se calculó mediante la fórmula siguiente:

$$O_v = \frac{(V - V_s)}{V}$$

35 Asumiendo que la densidad relativa del polímero sólido es 1 g/cm³, la fracción en volumen de las paredes de las celdas (CW_v) se calculó a partir de la fórmula siguiente:

$$CW_v = \frac{m}{V}$$

De este modo, la fracción en volumen de celdas cerradas (C_v) se estimó mediante la ecuación siguiente:

$$C_v = 1 - O_v - CW_v$$

40 Conductividad térmica

Se usó un analizador Hot Disk Model # PPS 2500S (Hot Disk AB, Gothenberg, Suecia) para determinar las conductividades térmicas de las espumas.

Una espuma de la que se necesitaba medir la conductividad térmica se cortó en dos piezas rectangulares o circulares del mismo tamaño. Se necesita que las dimensiones laterales y el espesor de las piezas de espuma sean superiores a cuatro veces el radio de la bobina calentadora y sensora del Hot Disk. El radio de la bobina calentadora y sensora para todas las mediciones fue de 6,4 mm, y por tanto las dimensiones laterales y el espesor de las piezas de espuma fueron superiores a 26 mm.

Antes del comienzo de un protocolo de medición, la bobina calentadora y sensora se emparedó entre dos piezas de ensayo de espuma, y el montaje completo se sujetó para asegurar un contacto íntimo entre las superficies de las piezas de espuma y la bobina calentadora y sensora.

Al comienzo de un ensayo, se aplicó una corriente y tensión conocidas a la bobina calentadora y sensora. Cuando la bobina calentadora y sensora se calentó debido al paso de corriente a través de la bobina, la energía se disipó a las piezas de espuma de ensayo circundantes. A intervalos de tiempo regulares durante el experimento, también se determinó la resistencia de la bobina calentadora y sensora usando un puente de Wheatstone preciso, construido dentro del aparato Hot Disk. La resistencia se usó para estimar la temperatura instantánea de la bobina. La historia de temperaturas de la bobina calentadora y sensora se usó luego para calcular la conductividad térmica de la espuma, usando un análisis matemático presentado en detalle por Yi He en *Thermochemica Acta* 436, Págs. 122-129, 2005.

Las piezas de ensayo de espuma se dejaron enfriar, y la determinación de la conductividad térmica sobre las piezas de ensayo se repitió dos veces más. Los datos de conductividad térmica se usaron luego para calcular la conductividad térmica media de la espuma.

Índice límite de oxígeno (LOI)

La inflamabilidad de las espumas se ensayó mediante el método de índice límite de oxígeno (LOI), conforme a la norma ASTM D2863. LOI es la concentración mínima de oxígeno, expresada en tanto por ciento en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que mantiene justo la combustión en llama de un material inicialmente a temperatura ambiente, en las condiciones de la norma ASTM D2863.

Materiales de partida

Como se usa en los ejemplos siguientes, el fenol, disolución de formaldehído al 37%, tensioactivo Tween 80 y etilenglicol, se adquirieron en Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Los tensioactivos, DABCO PM300 se adquirieron en Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA), y el Tegostab B8406 (polisiloxano modificado con poliéter) se adquirió en Evonik Goldschmidt Corporation (Hopewell, VA). Los catalizadores ácidos ácido *p*-toluensulfónico y ácido xilensulfónico se adquirieron en Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). El agente de soplado FEA-1100 (1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buten) se adquirió en E. I. de Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE). El CerenolTM estaba disponible en DuPont Company (Wilmington, DE).

Ejemplo 1: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-1) con FEA-1100

Etapa 1A: preparación de resol de fenol-formaldehído (PFR-1)

Se preparó un resol de fenol-formaldehído (relación molar 1:2) por reacción de fenol (94 g) con una disolución de formaldehído al 37% (162,3 g) en un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador de reflujo, y se agitó usando un agitador de hélice. Se ajustó el pH a 8-9 usando hidróxido potásico (50% en peso, aproximadamente 1,8 ml) a temperatura ambiente. El matraz y los contenidos se suspendieron en un baño de aceite, y la temperatura del aceite se aumentó a 1°C/min hasta que la temperatura alcanzó 85°C. El resol se agitó durante 5 h más a 85°C. El matraz y los contenidos se dejaron enfriar luego a temperatura ambiente. El pH de la disolución se ajustó a pH 7 usando ácido acético. El producto se colocó luego en un rotavapor y se calentó a 80°C bajo vacío con chorro de agua (vacío casero) durante aproximadamente 1,5 h, proporcionando una disolución viscosa.

Etapa 1B: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-1) usando FEA-1100

El resol PFR-1 (10 g) se mezcló, usando una espátula, con tensioactivo DABCO PM300 (0,4 g), seguido por la adición de FEA-1100 (1,5 g). La mezcla se agitó con una espátula hasta que estuvo fluida y uniforme, y se añadió una pequeña cantidad de FEA-1100 para mantener el peso añadido de 1,5 g. Luego, se añadió a la mezcla una mezcla 70/30 de ácido *p*-toluensulfónico/ácido xilensulfónico (1,5 g) disuelta en la mínima cantidad de etilenglicol, y la mezcla se agitó rápidamente durante menos de 1 min. Se colocó una parte de la mezcla resultante en una botella de polietileno de 200 ml. La botella y los contenidos se colocaron en una estufa a 80°C durante 5 min, con lo cual la espuma comenzó a subir. Después de 5 min, la botella se selló con el tapón de polietileno y se volvió a colocar en la estufa. Después de 40 min, se retiró la espuma de la botella, y la espuma se colocó de nuevo en la estufa a 80°C

durante 15-18 h. La densidad de la espuma así preparada, PFF-1 fue de 0,031 g/cm³. El contenido de celdas abiertas de la espuma, PFF-1, fue de 29%.

Ejemplo 2: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-2) con FEA-1100

Etapa 2A: preparación de resol de fenol-formaldehído (PFR-2)

5 Se preparó un resol de fenol-formaldehído por reacción de fenol (507,00 g) con 961,94 g de una disolución de formaldehído al 37% en un matraz de tres bocas de 2 l equipado con un condensador de reflujo, y se agitó usando un agitador de hélice. Se ajustó el pH a 8-9 usando hidróxido sódico (50% en peso) a temperatura ambiente. El matraz y los contenidos se suspendieron en un baño de aceite, y la mezcla de reacción se calentó lentamente (aproximadamente a 1,10°C/min) hasta una temperatura interna de 90°C. La mezcla de fenol-formaldehído se mantuvo luego a 90°C durante 180 min más. La disolución de la reacción se enfrió luego a temperatura ambiente. El pH de la disolución se ajustó a pH 6,9 usando ácido clorhídrico (10%). Una parte del producto se concentró luego por medio de un rotavapor en un baño a 80°C, hasta 57,20% del peso original. El resol resultante fue una disolución viscosa con una viscosidad medida de 28 Pa.s a 40°C. El ¹³C RMN del resol PFR-2 reveló pequeños picos alrededor de 34,5-36,5 y 41-41,5 ppm, característicos de picos de puentes de metilo.

15 *Etapa 2B: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-2) usando FEA-1100*

El resol PFR-2 (10 g) se mezcló, usando una espátula, con tensioactivo Tegostab B8408 (0,4 g), seguido por la adición de FEA-1100 (1,5 g). La mezcla se agitó con una espátula hasta que estuvo fluida y uniforme, y se añadió una pequeña cantidad de FEA-1100 para mantener el peso añadido de 1,50 g. Luego, se añadió a la mezcla una mezcla 70/30 de ácido *p*-toluensulfónico/ácido xilensulfónico (1,4 g) disuelta en la mínima cantidad de etilenglicol, y la mezcla se agitó rápidamente durante menos de 1 min. Se colocó una parte de la mezcla resultante en una botella de polietileno de 250 ml. La botella y los contenidos se colocaron en una estufa a 80°C durante 5 min, con lo cual la espuma comenzó a subir. Después de 5 min, la botella se selló con el tapón de polietileno y se volvió a colocar en la estufa. Después de 45 min, se retiró el tapón de la botella junto con sus contenidos, y se colocaron de nuevo en la estufa a 60°C durante 15-18 h. Se encontró que la densidad de la espuma fue de 0,043 g/cm³. El contenido de celdas abiertas de la espuma así preparada, PFF-2, fue de 4,53%, y la conductividad térmica determinada fue de 0,024 W/m.K. Se encontró que el índice límite de oxígeno (LOI) de la espuma, PFF-2, fue de 29.

Ejemplos 3-5: preparación de espuma de fenol-formaldehído usando FEA-1100 (PFF-3, PFF-5)

Una parte del resol PFR-2 se concentró por medio de un rotavapor en un baño a 80°C hasta 52,60% del peso original. El resol resultante PFR-3 fue una disolución muy viscosa con una viscosidad medida de 50,8 Pa.s a 40°C. El resol PFR-3 se usó en los ejemplos 3-5, en los que se mezcló 4,2% en peso de un aditivo (agua, etilenglicol o Cerenol™ (disponible en E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)) con el resol PFR-3 durante menos de 1 min, en el que la cantidad en % en peso está basada en el peso total del resol PFR-3. El resol PFR-3 con un aditivo (agua, etilenglicol o Cerenol™) se usó para formar las espumas PFF-3, PFF-4 y PFF-5, usando el procedimiento de formación de espumas descrito para formar PFF-2 en la etapa 2B del ejemplo 2. La tabla 1 resume los aditivos y la cantidad de aditivos usados en la formación de las espumas PFF-3, PFF-4 y PFF-5, y sus propiedades.

Tabla 1

Ejemplo	Aditivo	Masa de aditivo (g)	Espuma	Densidad (g/cm ³)	Celdas abiertas (%)	Conductividad térmica (W/mK)
3	Agua	0,440	PFF-3	0,033	15,44	0,033
4	etilenglicol	0,440	PFF-4	0,036	15,58	0,022
5	Cerenol™	0,440	PFF-5	0,043	32,72	0,034

Ejemplo 6: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-6) con FEA-1100

Etapa 6A: preparación de resol de fenol-formaldehído (PFR-6)

40 Se preparó un fenol-formaldehído por reacción de 188 g de fenol con 367 g de una disolución de formaldehído al 37% en un matraz de tres bocas de 1 l equipado con un condensador de reflujo, y se agitó usando un agitador de hélice. Se ajustó el pH a 8-9 usando hidróxido sódico (50% en peso) a temperatura ambiente. El matraz y los contenidos se suspendieron en un baño de aceite, y la temperatura del aceite se aumentó a 1°C/min hasta que la temperatura alcanzó 90°C. La mezcla se dejó reaccionar durante 1 h, después de lo cual se añadió urea (5,64 g). La mezcla de fenol-formaldehído se agitó durante 30 min más. Se dejó que la reacción continuara 30 min más. El matraz y los contenidos se dejaron luego enfriar a temperatura ambiente. El pH de la disolución se ajustó a pH 7 usando ácido clorhídrico (10%). El producto se colocó luego en un rotavapor y se calentó a 80°C bajo vacío con

chorro de agua (vacío casero) durante aproximadamente 3 h, retirando aproximadamente 280 g de agua. El resol resultante fue una disolución viscosa con una viscosidad medida de aproximadamente 300 Pa.s. El ¹³C RMN del resol PFR-6 reveló pequeños picos alrededor de 34,5-36,5 y 41-41,5 ppm, característicos de picos de puentes de metileno. Se hicieron espumas a partir de este resol como se describe en los ejemplos 6-9.

5 *Etapa 6B: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-6) usando FEA-1100*

Se repitió el procedimiento de formación de espumas descrito en la etapa 2B del ejemplo 2, usando PFR-6, excepto que la botella y los contenidos se colocaron en una estufa a 80°C durante 5 min, con lo cual la espuma comenzó a subir. Después de 5 min, la botella se selló con un tapón de polietileno y se volvió a colocar en la estufa. Después de 10 40 min, se retiró la espuma de la botella y se colocó de nuevo en la estufa a 80°C durante 15-18 h. Las propiedades de la espuma así preparada, PFF-6, se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 7: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-7) con FEA-1100

Se repitió el procedimiento de formación de espumas descrito en la etapa 2B del ejemplo 2, usando PFR-6, excepto que la mezcla se dejó subir en una estufa a 80°C en un recipiente abierto durante 45 min. La espuma se dejó luego poscurar en una estufa a 60°C durante 15-18 h. Las propiedades de la espuma así preparada, PFF-7, se resumen 15 en la tabla 2.

Ejemplo 8: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-8) con FEA-1100

Se repitió el procedimiento de formación de espumas descrito en la etapa 2B del ejemplo 2, usando PFR-6, excepto que la mezcla se dejó subir en una estufa a 80°C en un recipiente abierto durante 45 min. La espuma se dejó luego poscurar en una estufa a 60°C durante 15-18 h. Las propiedades de la espuma así preparada, PFF-8, se resumen 20 en la tabla 2.

Ejemplo 9: preparación de espuma de fenol-formaldehído (PFF-9) con FEA-1100

Se repitió el procedimiento de formación de espumas descrito en la etapa 2B del ejemplo 2, usando PFR-6, excepto que la botella y los contenidos se colocaron en una estufa a 80°C durante 5 min, con lo cual la espuma comenzó a subir. Después de 5 min, la botella se selló con el tapón de polietileno. Después de 40 min se retiró la espuma de la 25 botella, y la espuma se colocó de nuevo en la estufa a 60°C durante 15-18 h. Las propiedades de la espuma así preparada, PFF-9, se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	tensioactivo	Masa de tensioactivo (g)	Espuma formada	Densidad (g/cm ³)	Celdas abiertas (%)	Conductividad térmica (W/mK)
6	Tween 80	0,4	PFF-6	0,034	38,78	0,032
7	PM300	0,4	PFF-7	0,040	21,65	0,025
8	DC193	0,4	PFF-8	0,034	23,4	0,033
9	PM300	0,4	PFF-9	0,040	13,27	-

Estos experimentos demuestran que pueden prepararse espumas fenólicas con FEA-1100 como agente de soplado. Dependiendo del tensioactivo y los procedimientos de formación de espumas, se obtuvieron diversos resultados.

30 En la tabla 1, se muestra que la adición de CerenolTM aumentó la densidad, contenido de celdas abiertas y la conductividad térmica de la espuma. Sin embargo, el uso de agua o etilenglicol produjo espumas con densidades y contenido de celdas abiertas similares. Sin embargo, la conductividad térmica fue superior para la espuma que contenía agua como aditivo. Para los ejemplos 6-9, el resol contenía urea, un compuesto conocido por reaccionar con formaldehído libre. La adición de la urea proporcionó un gran aumento de la viscosidad del resol. Para las 35 espumas preparadas en los ejemplos 6-9 (tabla 2), el tensioactivo Tween 80 no proporcionó una buena estructura de celdas cerradas, comparado con los otros tensioactivos. El PM300 proporcionó la espuma con el menor contenido de celdas abiertas. Además, cuando la espuma que contenía PM300 se dejó subir durante 5 min con la tapa puesta, se creó una presión, y este cambio sutil disminuyó el contenido de celdas abiertas de la espuma. Se preparó la espuma con la menor conductividad térmica y el mayor contenido de celdas cerradas usando tensioactivos Tegostab. 40

Se han descrito anteriormente beneficios, otras ventajas, y soluciones a problemas con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, ventajas, soluciones a problemas, y cualquier elemento(s) que pueda(n) provocar que se produzca o que se vuelva más pronunciado cualquier beneficio, ventaja o solución, no ha de interpretarse como una característica o elemento crítico, necesario o esencial de cualquiera o de todas las 45 reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una espuma que comprende:
 - (a) Una fase polimérica continua que define una pluralidad de celdas, en la que:
 - la fase polimérica continua comprende un resol de fenol-formaldehído derivado de un fenol y formaldehído, y
 - 5 - la pluralidad de celdas comprende una pluralidad de celdas abiertas y una pluralidad de celdas cerradas, con un contenido de celdas abiertas determinado conforme a la norma ASTM D6226-5 inferior a 50%, y
 - (b) una fase discontinua dispuesta en al menos una parte de la pluralidad de celdas cerradas, comprendiendo la fase discontinua 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butenó.
- 10 2. La espuma de la reivindicación 1, en la que el resol de fenol-formaldehído deriva de un fenol y formaldehído presentes como agentes reaccionantes en una relación en peso en el intervalo de 1:0,3 a 1:1,6.
3. La espuma de la reivindicación 1, en la que el contenido de celdas abiertas conforme a la norma ASTM D6226-5 es inferior a 40%.
4. La espuma de la reivindicación 1, en la que el contenido de celdas abiertas conforme a la norma ASTM D6226-5 es inferior a 30%.
- 15 5. La espuma de la reivindicación 1, en la que la espuma tiene una densidad en el intervalo de 10-500 kg/m³.
6. La espuma de la reivindicación 1, en la que la espuma tiene una densidad en el intervalo de 20-100 kg/m³.
7. La espuma de la reivindicación 1, en la que la espuma tiene una conductividad térmica en el intervalo de 0,015-0,035 W/m.K.
8. La espuma de la reivindicación 1, en la que la celda tiene un tamaño medio inferior a 500 micrómetros.
- 20 9. La espuma de la reivindicación 1, en la que al menos 80% de las celdas tienen un tamaño medio inferior a 300 micrómetros.
10. La espuma de la reivindicación 1, en la que el resol de fenol-formaldehído deriva de un fenol, formaldehído y un agente reaccionante que comprende agua, metanol, etilenglicol, polioliol, propanodiol, furfural, alcohol furfurílico, urea, resorcinol, o sus mezclas.
- 25 11. La espuma de la reivindicación 1, en la que el resol de fenol-formaldehído deriva de un fenol, formaldehído y urea, y en la que el fenol y la urea están presentes en una relación en peso de 1:0,005 a 1:0,05.
12. La espuma de la reivindicación 1, en la que la espuma tiene un índice límite de oxígeno (LOI) de al menos 30, determinado conforme a la norma ASTM-D2863.
13. Un artículo que comprende la espuma de la reivindicación 1.
- 30 14. El artículo de la reivindicación 13, que comprende una estructura de panel emparedado, en el que la estructura de panel emparedado comprende la espuma dispuesta entre dos materiales no espumosos similares o distintos.