

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 381**

51 Int. Cl.:

**C08L 61/14** (2006.01)

**C08G 8/10** (2006.01)

**C08G 8/34** (2006.01)

**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: **14.11.2012 E 12799511 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2780405**

54 Título: **Espuma a base de resinas fenólicas**

30 Prioridad:

**18.11.2011 DE 102011118821**

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

**10.05.2016**

73 Titular/es:

**HEXION GMBH (100.0%)  
Gennaer Strasse 2-4  
58642 Iserlohn-Letmathe, DE**

72 Inventor/es:

**DAHLHAUS, DANIEL;  
KUHLMANN, GUNDA y  
BÖLKE, ROSEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 569 381 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**

Espuma a base de resinas fenólicas

La presente invención se refiere a una espuma a base de resinas fenólicas y a su empleo.

5 Es espumas a base de resinas fenólicas encuentran aplicación esencialmente como hermetización y aislante en el sector de construcción y en minería y construcción de túneles. Por regla general, éstas se preparan a base de resoles acuosos, que se elaboran por medio de un agente propulsor y un endurecedor con o sin alimentación de calor para dar una espuma de resina fenólica.

10 El documento DE 3 718 724 describe el proceso general para la obtención de espumas de resina fenólica, en el que en primer lugar se mezcla una resina de fenol-formaldehído con un agente propulsor, un emulsionante y un endurecedor, un ácido inorgánico, o bien un ácido orgánico fuerte. La selección de ácido depende del tiempo de endurecimiento deseado y de la temperatura. Como agente propulsor se emplean habitualmente hidrocarburos alifáticos halogenados y no halogenados.

15 El documento CN 102220145 da a conocer un procedimiento para la obtención en espumas de resina fenólica, en el que se obtiene en primer lugar un prepolímero mediante condensación de fenol y formaldehído (el prepolímero se mezcla entonces con una lignina de aluminio, y se endurece para dar una espuma dura tras adición de agentes tensioactivos, agentes propulsores y endurecedores.

La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición una espuma duroplástica de base biológica con propiedades mejoradas, en especial propiedades ignífugas mejoradas, con propiedades de espuma esencialmente invariables.

20 Esta tarea se soluciona según la invención al obtenerse la espuma mediante al menos los siguientes pasos:

- 25 a) obtención de un prepolímero mediante condensación de al menos un compuesto fenólico y formaldehído en una proporción de 1 : 10 a 1 : 3,0 con ayuda de un 0,15 a un 5 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de un catalizador básico en el intervalo de temperaturas de 50 a 100°C hasta que el índice de refracción de la mezcla de reacción asciende a 1,4990 hasta 1,5020, y a continuación
- b) adición de un 5 a un 40 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de al menos un polifenol natural a una temperatura de 50 a 100°C,
- 30 c) adición de un 2 a un 10 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios emulsionantes y mezclas de los mismos,
- d) adición de un 2 a un 10 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios agentes propulsores y mezclas de los mismos, y
- e) adición de un 10 a un 20 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de un endurecedor, y
- f) endurecimiento.

35 La resina de espuma se obtiene mediante un tipo especial de reacción de condensación de fenol, formaldehído y una o varias materias primas regenerativas del grupo de fenoles naturales, en presencia de un catalizador básico (pasos a y b). Una espuma obtenida a partir de esta resina de base biológica (pasos c a e) muestra propiedades ignífugas claramente mejoradas, permaneciendo esencialmente inalteradas otras propiedades de espuma, como por ejemplo conductividad térmica, resistencia a la abrasión, celularidad cerrada y resistencia a la presión, y por consiguiente es apropiada de manera óptima para las aplicaciones de protección contra incendios, calor, frío y ruido.

40 La obtención del prepolímero se efectúa de modo que se condensa al menos un compuesto fenólico, por ejemplo seleccionado a partir de un fenol y/o cresol, siendo preferente fenol debido a la fácil accesibilidad, y formaldehído en una proporción de 1 : 1,0 a 1 : 3,0 de modo convencional. Es preferente una proporción de 1 : 45 1,5 a 1 : 2,5, ya que la proporción de formaldehído libre respecto a fenol presenta equilibrio óptimo, y el contenido en monómeros en el producto final se minimiza. La condensación se efectúa bajo acción de un 0,15 a un 5 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de un catalizador básico (por ejemplo KOH, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, trietilamina), preferentemente un 0,3 a un 1,5 % en peso. La adición de formaldehído se efectúa en el intervalo de temperaturas de 50 a 100°C en un intervalo de tiempo de 30 a 150 minutos. Son 50 preferentes temperaturas entre 75 y 85°C en un intervalo de 50 a 70 minutos, mediante lo cual se da un control óptimo de la exotermia de la reacción. La reacción de condensación se ajusta de modo que el índice de refracción de la mezcla de reacción asciende a 1,4990 hasta 1,5020, preferentemente 1,4995 a 1,5015. El índice de refracción es una medida del grado de condensación. El índice de refracción se mide por medio de refractómetro de Abbe a 25°C según DIN 51423-2. Es preferente que el contenido en fenol libre ascienda ya a <

10 % para que en el producto final esté presente la menor cantidad posible de fenol libre.

5 Una vez efectuada la reacción de compuesto fenólico y formaldehído se añade un 5 a un 40 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de al menos un polifenol natural seleccionado a partir de aceite de anacardo-cáscaras de nuez (CNLS, Cashew Nut Shell Liquid), hidratos de carbono, tanino (por ejemplo tanino de quebracho) y sus derivados y/o lignina y sus derivados (por ejemplo ligninsulfonato sódico). Es especialmente ventajoso un 5 a un 20 % en peso de compuestos de CNLS, tanino y/o lignina, ya que de este modo se pudieron mejorar claramente las propiedades ignífugas en la espuma acabada, lo que conduce a un empleo ampliado del producto. Además, los compuestos de CNLS, tanino y/o lignina son materias primas regenerativas de manera natural, y por consiguiente contribuyen a la puesta a disposición ecológica del producto. El polifenol natural se añade a una temperatura de 50 a 100°C, preferentemente 75 a 85°C, en un intervalo de tiempo de 90 a 210 minutos, preferentemente 120 a 180 minutos.

Sería ventajosa, pero no imprescindible, una refrigeración siguiente a 40 hasta 70°C y una destilación bajo presión reducida hasta un contenido en agua de un 7 a un 20 %, de modo que se alcance una viscosidad de la espuma dura de base biológica de 2000 a 14000 mPas, que posibilita una elaboración adicional óptima.

15 El producto de los pasos a) y b) se puede almacenar a bajas temperaturas y emplear según demanda.

20 En el paso c), a la espuma dura obtenida en los pasos a) y b) según la invención, a base de materias primas regenerativas, se añade un 2 a un 10 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios emulsionantes. Preferentemente se emplea una cantidad de un 4 a un 8 % en peso. En el caso de cantidades < 4 % en peso y > 8 % en peso no tiene lugar un mezclado homogéneo, sino una disgregación parcial de los aditivos añadidos en los pasos d) a e). Los emulsionantes pueden ser seleccionados a partir de aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno en ácidos grasos saturados e insaturados, ácidos hidroxigrasos, alcoholes grasos, glicéridos o aceites vegetales y/o ftalato de dimetilo, dietilenglicol, anhídrido de ácido ftálico y/o mezclas de los mismos. El emulsionante, o bien la mezcla de varios emulsionantes, se introduce con mezclado a una temperatura de 20 a 30°C.

25 A continuación, en el paso d) se añade uno o varios agentes propulsores y/o mezclas de los mismos en una concentración de un 2 a un 10 % en peso, preferentemente un 3 a un 8 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas. Si la concentración del agente propulsor es < 2 % en peso no tiene lugar un espumado de la resina. Con una cantidad de agente propulsor de > 10 % en peso, la presión en el molde durante el endurecimiento es demasiado elevada y la espuma se desmorona. El agente propulsor se mezcla con la resina de espuma a una temperatura de 15 a 25°C. Como agente propulsor se emplean sustancias habituales del estado de la técnica, como por ejemplo cloruro de isopropilo, isopentano, ciclopentano, butano, pentano, hexano y/o heptano y/o mezclas de los mismos.

35 Mediante la introducción con mezclado de un 10 a un 20 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios endurecedores (por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos fenolsulfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilolsulfónico) en el paso e) y la introducción de la mezcla en un molde se endurece la espuma según la invención a temperaturas de 40 a 70°C como es habitual (paso f).

En general es posible que en los pasos a) a e) se añadan otros aditivos, como agentes ignífugos, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, reactivos de neutralización o aditivos que influyen sobre la reactividad.

40 Por medio de un ejemplo de ejecución se debe explicar la invención más detalladamente.

Ejemplo 1 – ejemplo según la invención (resina de espuma 1)

En un reactor de laboratorio con agitador se mezclaron 100 g de fenol con 109,2 g de formaldehído (al 45 %) y 1,2 g de NaOH (al 50 %). Esta disolución se calienta a 80°C y se condensa hasta un índice de refracción de 1,5002 y un contenido en fenol libre < 10 %.

45 Tras enfriamiento se añaden 20 g de lignina Organosolv y se mantiene la mezcla a una temperatura de aproximadamente 80°C hasta un contenido en fenol libre de < 7,5 %. A continuación se efectúa una destilación bajo presión reducida hasta un contenido en agua de un 15,7 %.

Ejemplo 2 – ejemplo según la invención (espuma 1)

50 A 542 g de resina de espuma 1 se añadieron bajo agitación sucesivamente 23 g de aceite de ricino etoxilado, 25 g de ftalato de dimetilo y 59 g de mezcla de agentes propulsores, constituida por un 85 % en peso de

5 isopentano y un 15 % en peso de ciclopentano. Finalmente se introdujeron con agitación 118 de endurecedor, constituido por un 80 % en peso de ácido fenolsulfónico y un 20 % en peso de ácido fosfórico (al 75 %). La mezcla de reacción se trasladó inmediatamente a un molde de madera precalentado a 60°C, que se cerró y atornilló sólidamente con una tapa de madera. El molde se colocó en una estufa temperada a 60°C. Después de una hora había concluido el proceso de espumado, y se pudo desmoldear la espuma. A continuación se efectuó un endurecimiento subsiguiente de la espuma en la estufa a 60°C durante 24 horas.

La espuma presentaba las siguientes propiedades:

Densidad = 36,2 kg/m<sup>3</sup>

$\lambda$  = 35,9 mW/m\*K

10 Celularidad cerrada = 93,5 %

Propiedades ignífugas: autoextinguible y no fumante

Velocidad de desprendimiento: 1,0 %/4:00 min

Ejemplo 3 – ejemplo según la invención (resina de espuma 2)

15 El ejemplo 1 se repitió completamente, con la excepción de que se substituyó la lignina Organosolv por lignina pirolítica.

Ejemplo 4 – ejemplo según la invención (espuma 2)

El espumado de la resina 4 se efectuó de manera idéntica a la de la formulación del ejemplo 2. La espuma presenta las siguientes propiedades:

Densidad = 47,5 kg/m<sup>3</sup>

20  $\lambda$  = 25,4 mW/m\*K

Celularidad cerrada = 95,2 %

Propiedades ignífugas: autoextinguible y no fumante

Velocidad de desprendimiento: 0,1 %

Ejemplo 5 – ejemplo comparativo (resina de espuma 3)

25 En un reactor de laboratorio con agitador se mezclaron 100 g de fenol con 109,2 g de formaldehído (al 45 %) y 1,2 g de NaOH (al 50 %). Esta disolución se calienta a 80°C y hasta un índice de refracción de 1,5476.

A continuación se efectúa una destilación bajo presión reducida hasta un contenido en agua de un 17,3 %.

Ejemplo 6 – ejemplo comparativo (espuma 3)

30 El espumado de la resina 4 se efectuó de manera idéntica a la de la formulación del ejemplo 2. La espuma presenta las siguientes propiedades:

Densidad = 42,2 kg/m<sup>3</sup>

$\lambda$  = 23,0 mW/m\*K

Celularidad cerrada = 100,0 %

Propiedades ignífugas: autoextinguible y no fumante

35 Velocidad de desprendimiento: 14,2 %/3:20 min

Las propiedades ignífugas en los ejemplos se verificaron de manera reproducible por medio de un método de medida interno. A tal efecto se inflamaron las muestras y se midió el tiempo en el que la llama es eficaz, o bien se desprenden partes de la muestra.

- 5 En resumen se puede determinar que, mediante el empleo del producto según la invención, se pudo mejorar claramente las propiedades ignífugas. Esto no era de esperar, ya que las composiciones conocidas por el estado de la técnica (ejemplos 5 y 6) mostraban una velocidad de desprendimiento claramente menor. Las propiedades respecto a las propiedades de aislamiento en los ejemplos según la invención son comparables con las del estado de la técnica.

10

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Espuma obtenida mediante al menos los siguientes pasos:
- 5 a) obtención de un prepolímero mediante condensación de al menos un compuesto fenólico y formaldehído en una proporción de 1 : 10 a 1 : 3,0 con ayuda de un 0,15 a un 5 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de un catalizador básico en el intervalo de temperaturas de 50 a 100°C hasta que el índice de refracción de la mezcla de reacción asciende a 1,4990 hasta 1,5020, y a continuación
  - 10 b) adición de un 5 a un 40 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de al menos un polifenol natural a una temperatura de 50 a 100°C,
  - c) adición de un 2 a un 10 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios emulsionantes y mezclas de los mismos,
  - d) adición de un 2 a un 10 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de uno o varios agentes propulsores y mezclas de los mismos, y
  - 15 e) adición de un 10 a un 20 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas, de un endurecedor, y
  - f) endurecimiento.
- 2.- Espuma según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción de un compuesto fenólico y formaldehído se sitúa en una proporción de 1 : 1,5 a 1 : 2,5.
- 3.- Espuma según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada por que el contenido en fenol libre del prepolímero obtenido en el paso a) asciende a < 10 %.
- 4.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el índice de refracción asciende a 1,4995 – 1,5015.
- 5.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polifenol natural es seleccionado a partir de un compuesto de tanino y/o lignina y/o aceite de anacardos-cáscaras de nuez.
- 25 6.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero natural se añade en una concentración de un 5 a un 20 % en peso, referido a la cantidad de materias primas empleadas.
- 7.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polifenol natural se añade a una temperatura de 75 a 85°C.
- 30 8.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el emulsionante es seleccionado a partir de aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno en ácidos grasos saturados e insaturados, ácidos hidroxigrasos, alcoholes grasos, glicéridos o aceites vegetales y/o ftalato de dimetilo, dietilenglicol, anhídrido de ácido ftálico y/o mezclas de los mismos.
- 35 9.- Espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el agente propulsor es seleccionado a partir de cloruro de isopropilo, isopentano, ciclopentano, butano, hexano y/o heptano y/o mezclas de los mismos.
- 10.- Empleo de la espuma según al menos una de las reivindicaciones precedentes para fines de insonorización y aislamiento.

40