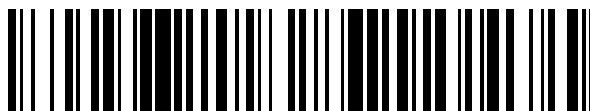


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 096**

51 Int. Cl.:

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2014** **PCT/EP2014/072033**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015** **WO15055662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2014** **E 14784443 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 3058011**

54 Título: **Composiciones de biopolímeros fenólicos**

30 Prioridad:

14.10.2013 EP 13188570

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2018

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Brussels, BE

72 Inventor/es:

BÖRNER, KARSTEN y
SCHAUVLIEGE, KRIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 096 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

Composiciones de biopolímeros fenólicos

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud europea N° 13188570.9 presentada el 14 de octubre de 2013.

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden biopolímeros fenólicos y a un medio líquido que comprende polioles halogenados, a procedimientos para la preparación de dichas composiciones, así como a procedimientos para la preparación de espumas y pre-mezclas de poliuretano para la preparación de dichas espumas de poliuretano.

10 Biopolímeros fenólicos, tales como lignina, pueden extraerse de recursos naturales como la paja y especialmente de la madera. En el negocio del poliuretano se ha descrito el uso de biopolímeros fenólicos. El documento WO 86/07070 describe el uso de lignina como un componente de reacción para producir poliuretanos.

El documento US 3 159 581 A describe la preparación de una espuma rígida de poliuretano, haciendo reaccionar lignina y polietilenglicol con un poliisocianato, al tiempo que se utilizan aditivos de formación de espuma (ejemplos 1-5).

15 Sin embargo, todavía existe la necesidad de composiciones mejoradas que permitan, por ejemplo, la formación de espumas de poliuretano con características mejoradas.

Ahora, por lo tanto, la invención pone a disposición una composición mejorada que comprende biopolímeros fenólicos y un medio líquido, en donde dicho medio líquido comprende un poliol halogenado. Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición que sea más segura, más económica y/o más ecológica. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una composición con características mejoradas, p. ej., con estabilidad, inflamabilidad, homogeneidad, procesabilidad, tamaño de partícula y/o distribución del tamaño de partícula mejorados.

Este objetivo y otros objetivos se logran mediante la invención tal como se describe en las reivindicaciones.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende un biopolímero fenólico en un medio líquido, en donde el medio líquido comprende un poliol halogenado.

25 La expresión "biopolímero fenólico" pretende comprender un biopolímero fenólico de una única estructura química definida, así como una mezcla de biopolímeros fenólicos de diferentes estructuras químicas. La expresión pretende designar un polímero que se origina a partir de una fuente biológica que comprende al menos un resto fenol. Ejemplos adecuados de biopolímeros fenólicos incluyen ácidos fenólicos, flavonoides, estilbenos, lignanos y especialmente lignina. La lignina se deriva comúnmente de la madera y se separa de la madera durante el proceso de formación de pasta para la producción de papel de alta calidad. Adecuadamente, la lignina puede separarse de la pasta a través del proceso Kraft, produciendo lignina Kraft. Por consiguiente, en una realización preferida, el biopolímero fenólico es lignina, más preferiblemente lignina Kraft. La lignina utilizada en esta memoria se puede producir también a partir de fuentes naturales que se procesan en biorrefinerías.

35 La expresión "medio líquido" pretende indicar un medio que está en estado líquido en las condiciones utilizadas en el procedimiento de la invención.

La expresión "poliol halogenado" pretende designar un compuesto que contiene más de un grupo hidroxilo en la estructura, así como al menos un átomo de halógeno. Ventajosamente, el compuesto puede contener 2, 3 o 4 grupos hidroxilo. También ventajosamente, el compuesto puede contener al menos un átomo de cloro o bromo. La expresión "poliol halogenado" se entiende que es un poliol halogenado de una única estructura química definida, así como una mezcla de polioles halogenados de diferentes estructuras químicas. Los preferidos son polioles halogenados sintéticos. También se prefieren polioles poliméricos halogenados, más preferiblemente poliéster halogenado o poliéter-polioles halogenados. Más preferidos son poliéter-polioles bromados, p. ej., poliéter-poliol B 350 (CAS-N°: 68441-62-3). Especialmente adecuada es la mezcla de poliéter-poliol B 350 y fosfato de trietilo, que puede obtenerse bajo el nombre de marca IXOL® B 251.

45 Preferiblemente, la composición es una solución, un sol o una suspensión, más preferiblemente una suspensión.

Preferiblemente, la composición no comprende un disolvente adicional. La expresión "disolvente adicional" pretende excluir compuestos que pueden estar presentes en los componentes de las composiciones en virtud de su origen, p. ej., agua en el biopolímero fenólico o disolventes orgánicos residuales en los polioles que se originan del procedimiento de producción de los polioles. La expresión "disolvente adicional" pretende designar un disolvente que se introduce además de los otros componentes de la composición.

Preferiblemente, el medio líquido consiste esencialmente en el poliol halogenado. La expresión "consiste esencialmente en" pretende designar que el medio líquido consiste en el poliol, así como también, opcionalmente, en cantidades traza de componentes adicionales, p. ej., impurezas, en donde los componentes adicionales opcionales no alteran las características esenciales del medio líquido.

- 5 El uso de los polioles halogenados en la composición de acuerdo con esta invención permite utilizar altas concentraciones del biopolímero fenólico, preferiblemente de lignina, en la composición de la invención, al tiempo que se logran características favorables de las composiciones, especialmente en términos de una inflamabilidad, procesabilidad y/u homogeneidad mejorada. Por consiguiente, en una realización preferida, la composición comprende igual a o más de 20% en peso, más preferiblemente igual a o más de 35% en peso, y lo más preferiblemente igual a o más de 45% en peso del biopolímero fenólico.

- 10 Ventajosamente, la composición de la invención tiene una distribución media de tamaños de partículas d90 - lo que significa que el 90% de la masa de la muestra está compuesta de partículas más pequeñas que el valor dado - igual o menor que 1000 µm, preferiblemente igual o menor que 500 µm, más preferiblemente igual a o menor que 200 µm, lo más preferiblemente igual o menor que 100 µm del biopolímero fenólico según se mide por el analizador del tamaño de partículas por difracción láser (Coulter® LS 230). La muestra se añade al instrumento en donde se añade a un medio de isopropanol y se mide sin tratamiento por ultrasonidos a temperatura ambiente.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la producción de la composición de la invención utilizando un molino, en donde el biopolímero fenólico, el poliol halogenado y un medio de trituración sólido no conectado permanentemente al molino se agitan en el molino.

- 20 Dicho medio de trituración sólido suelto se agita junto con los componentes de la composición para lograr un efecto de molienda y/o trituración. Adecuadamente, el medio de trituración sólido comprende objetos duros hechos, por ejemplo, de pedernal, acero, vidrio o material cerámico. La forma del medio de trituración puede variar y puede seleccionarse, por ejemplo, de una esfera, un ovoide, un poliedro o un toroide. Una esfera es especialmente adecuada. Un molino de bolas es un molino adecuado. La expresión "molino de bolas" está destinada a designar cualquier molino que utilice un medio de trituración sólido y suelto en forma de una esfera. El molino de bolas puede girar ventajosamente alrededor de un eje horizontal o puede ser accionado horizontal y/o verticalmente. El medio de trituración sólido suelto puede ser agitado ventajosamente mediante un agitador. Un agitador adecuado es un disolvedor o un molino de bolas agitado (molino de perlas).

- 30 El procedimiento de la invención permite reducir el tamaño de partícula del biopolímero fenólico y, por lo tanto, mejorar las características de la composición.

- Algunos polioles halogenados son sensibles a temperaturas elevadas. Una ventaja adicional del procedimiento de la invención es que el procedimiento puede realizarse a temperaturas relativamente bajas. Por consiguiente, el procedimiento de la invención puede realizarse a una temperatura igual a o inferior a 80 °C, preferiblemente a una temperatura igual o inferior a 60 °C, más preferiblemente a una temperatura igual o inferior a 40 °C. El enfriamiento de la composición se puede realizar para compensar el aumento de la temperatura que se puede observar durante la preparación de la composición.

- 40 Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano o de poliuretano modificado, que comprende las etapas de suministrar la composición de la invención; añadir opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado de la lista que consiste en poliéster-polioles, poliéter-polioles, un retardante de la llama, un estabilizador de la espuma y un catalizador; opcionalmente, añadir una mezcla de agentes de soplado y añadir un componente de isocianato.

- 45 El término "poliuretano" pretende designar polímeros que resultan esencialmente de la reacción de polioles con isocianatos. Estos polímeros se obtienen típicamente a partir de formulaciones que presentan un índice de isocianato de 100 a 180. La expresión "poliuretano modificado" pretende designar polímeros resultantes de la reacción de polioles con isocianatos que contienen, además de grupos funcionales de uretano, otros tipos de grupos funcionales, en particular anillos triisocianúricos formados por trimerización de isocianatos. Estos poliuretanos modificados se conocen normalmente como poliisocianuratos. Estos polímeros se obtienen típicamente a partir de formulaciones que presentan un valor del índice de isocianato de 180 a 550.

- 50 Cualquier isocianato utilizado convencionalmente para fabricar espumas de este tipo se puede utilizar en el procedimiento de acuerdo con la invención. Se puede hacer mención, a modo de ejemplo, a isocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, e isocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolieno o diisocianato de difenilmetano.

Se puede utilizar cualquier retardante de la llama convencionalmente utilizado en la fabricación de espumas de este tipo. Se pueden citar, por ejemplo, fosfato de trietilo, fosfato de triscloroisopropilo y otros fosfatos o fosfonatos.

Ventajosamente, el polioli halogenado sirve como retardante de la llama en sí mismo y no se requiere o se requiere menos retardante de la llama adicional.

Catalizadores adecuados incluyen compuestos que catalizan la formación del enlace -NH-CO-O-uretano por reacción entre un polioli y un isocianato o que activan la reacción entre un isocianato y agua tales como aminas terciarias y compuestos de estaño orgánico, hierro, mercurio o plomo. Se puede mencionar, en particular, como aminas terciarias, a trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dimetiletanolamina, diaza[2.2.2]bicyclooctano (trietilendiamina) y bencilaminas sustituidas tales como N,N-dimetilbencilamina. Se puede hacer mención, en particular, como estaño orgánico o compuestos de plomo, a dilaurato de dibutilestano, octanoato de potasio y estaño y octanoato de plomo. Otros catalizadores adecuados destinados a la fabricación de espumas de poliuretano modificado (poliisocianurato) incluyen compuestos que catalizan la trimerización de isocianatos a triisocianuratos.

Preferiblemente, la cantidad de catalizador utilizado varía generalmente de aproximadamente 0,05 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de polioli, más preferiblemente de 0,3 a 2 partes en peso por cada 100 partes en peso de polioli. En general, la cantidad de la composición de acuerdo con la invención es de 1 a 80 partes en peso por cada 100 partes en peso de polioli. Es preferiblemente de 10 a 60 partes en peso por cada 100 partes en peso de polioli.

Se puede utilizar cualquier estabilizador de espuma convencionalmente utilizado en la fabricación de espumas de este tipo. Se puede hacer mención, por ejemplo, a copolímeros de siloxano poliéter.

Se puede utilizar cualquier mezcla de agente de soplado utilizada convencionalmente en la fabricación de tales espumas. Se puede mencionar, por ejemplo, a 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC 365mfc), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC 227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245fa), olefinas halogenadas tales como HFO-1234yf, HFO-1234zr y HFO-1233zd, o mezclas de dichos alcanos y alquenos. Hidroalcanos también se pueden utilizar como agentes de soplado. Se puede hacer mención, por ejemplo, a pentano y hexano. Se prefieren mezclas de HFC 365mfc y HFC 245fa, especialmente una mezcla 70:30 de HFC 365mfc y HFC 245fa y mezclas de HFC 365mfc y HFC 227ea, especialmente las mezclas 93:07 u 87:13 de HFC 365mfc y HFC 227ea.

Preferiblemente, el procedimiento para la preparación de un poliuretano o una espuma de poliuretano modificada de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de agua. En este caso, la cantidad de agua utilizada es preferiblemente igual o mayor que 1 parte en peso por cada 100 partes de polioli. Más preferiblemente, la cantidad de agua utilizada es igual a o mayor que 1,5 partes en peso por cada 100 partes de polioli. En este caso, la cantidad de agua utilizada es preferiblemente igual a o menor que 2,5 partes en peso por cada 100 partes de polioli. Más preferiblemente, la cantidad de agua utilizada es igual o menor que 2 partes en peso por cada 100 partes de polioli. También preferiblemente, el procedimiento para la preparación de un poliuretano o una espuma de poliuretano modificado de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de agua y la cantidad de agua utilizada es de 0,01 a 12 pep (partes en peso) por cada 100 partes de polioli, más preferiblemente la cantidad de agua varía de 0,01 a 4 pep por cada 100 partes de polioli, incluso más preferiblemente la cantidad de agua varía de 0,01 a 2 pep por cada 100 partes de polioli.

Las proporciones de polioli, catalizador, la composición de acuerdo con la invención y aditivos opcionales pueden variar, en particular de acuerdo con la aplicación, el tipo de espuma preparada, la naturaleza del polioli y la naturaleza del catalizador.

Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a poliuretano o espuma de poliuretano modificado, obtenido utilizando el procedimiento de la invención para la preparación de espuma de poliuretano tal como se esboza anteriormente. El poliuretano o la espuma de poliuretano modificado de acuerdo con la invención es preferiblemente una espuma rígida de celdillas cerradas. El poliuretano o la espuma de poliuretano modificado también puede seleccionarse entre una espuma flexible o semi-flexible, una espuma integral texturizada y una espuma de un componente.

Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a una pre-mezcla que comprende la composición de la invención y opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado de la lista que consiste en poliéster-poliol, poliéter-poliol, un aditivo retardante de la llama, un estabilizador de la espuma y un catalizador; y una mezcla de agentes de soplado.

El término "pre-mezcla" pretende designar cualquier composición que comprenda al menos una composición de acuerdo con la invención, al menos un agente de soplado y al menos un catalizador.

Sorprendentemente, las composiciones de acuerdo con la invención son químicamente estables en la premezcla. En consecuencia, esta última se puede formular opcionalmente sin un estabilizador frente a la degradación potencial de la composición de acuerdo con la invención.

5 Todavía otro aspecto de la presente invención se refiere a un material de aislamiento térmico que comprende la espuma de poliuretano de la invención tal como se esboza anteriormente.

Ejemplos específicos de materiales de aislamiento térmico de acuerdo con la invención incluyen paneles aislantes, tubos para el aislamiento de tuberías, paneles sándwich, laminados, espuma in situ y espumas en bloque.

10 El material de aislamiento térmico de acuerdo con la invención generalmente mantiene sustancialmente sus propiedades aislantes cuando se utiliza en contacto con una atmósfera que tiene una temperatura de 10°C o inferior. A menudo, la temperatura de uso puede ser de 5°C o inferior. La temperatura puede ser incluso 0°C o menos sin condensación sustancial. El material de aislamiento térmico de acuerdo con la invención es particularmente adecuado cuando se utiliza en contacto con una atmósfera que tiene una temperatura de -10°C o superior.

15 Si la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término o expresión no sea claro, prevalecerá la presente descripción.

Los ejemplos que figuran a continuación están destinados a ilustrar la invención de una manera no limitativa.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Preparación de una composición

20 A un recipiente de vidrio de 1 l ajustado a 30°C, se añadieron 280 g de IXOL® B 251 (Solvay Chemicals), 70 g de lignina (lignina Kraft, MeadWestvaco Corporation) y 200 ml de perlas de vidrio (diámetro: 1-1,3 mm). La mezcla se agitó utilizando un disolvedor (Disolvedor Dispermat® CN, VMA) a 10000 rpm durante 15 min. Las perlas de vidrio se separaron por filtración para proporcionar una composición con una d90 de < 200 µm.

Ejemplo 2: Preparación de una pre-mezcla

25 La composición de lignina e IXOL® B 251 se mezcló con los componentes adicionales por medios convencionales para llegar a una pre-mezcla que contiene 13% de lignina (lignina Kraft, MeadWestvaco Corporation), 11% en peso de IXOL® B 251 (Solvay Chemicals), 23% en peso de Voranol® R 490 (Dow Chemicals), 1% en peso de Struksilon® 8006 (Schill + Seilacher GmbH), 6% en peso de tris(2-cloroisopropil)fosfato (TCPP), 1% en peso de agua, 34% en peso de Stepanol® PS 2412 (Stepan), 10% de HFC 365mfc (Solkane® 365) y 1% en peso de N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA).

30 *Ejemplo 3: Preparación de una espuma de poliuretano*

Se preparó una espuma de poliuretano por medios convencionales utilizando los componentes tal como se muestra en la tabla que figura a continuación:

Compuesto	Tipo	Partes en peso
IXOL® B251	Retardante de la llama químico, polipoliéter-poliol	19,0
Lignina		22,5
Stepanol® PS2412	Poliéster-poliol aromático	57,0
Voranol® RN490	Poliéter-poliol	38,0
TCPP	Retardante de la llama físico	10,5
DMCHA	Catalizador basado en amina	2,3
Struksilon® 8006	Tensioactivo	1,5
Solkane® 365	Agente de soplado (físico)	18,4
Agua	Agente de soplado (químico)	1,4
Diisocianato de metilendifenilo (MDI)	Isocianato	143,4

Se aplicó un índice de isocianato MDI de 115 para preparar las espumas de poliuretano. La conductividad térmica medida con la espuma de poliuretano, así obtenida, es equiparable a una espuma de poliuretano preparada de la misma manera sin lignina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un biopolímero fenólico en un medio líquido que comprende un poliol halogenado.
- 5 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el medio líquido comprende un poliéter-poliol halogenado.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el medio líquido comprende un poliéter-poliol bromado, preferiblemente poliéter-poliol halogenado B 350 (CAS-Nº: 68441-62-3).
- 10 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el medio líquido comprende poliéter-poliol halogenado B 350 (CAS-Nº: 68441-62-3) y un retardante de la llama, preferiblemente fosfato de trietilo.
- 5 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el biopolímero fenólico es lignina, preferiblemente lignina Kraft.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición no comprende un disolvente adicional.
- 15 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende igual a o más de 20% en peso del biopolímero fenólico, más preferiblemente igual a o más de 30% en peso, más preferiblemente igual a o más de 45% en peso.
- 20 8. Un procedimiento para la producción de una composición que comprende un biopolímero fenólico en un medio líquido, en donde el medio líquido comprende un poliéter-poliol halogenado, utilizando un molino, en el que el biopolímero fenólico, el poliol halogenado y un medio de trituración sólido no se conectan permanentemente al molino o se agitan en el molino.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, llevado a cabo a una temperatura igual a o menor que 80°C, preferiblemente igual a o menor que 65°C, más preferiblemente igual a o menor que 40°C.
- 25 10. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que comprende las etapas de suministrar la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; añadir opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado de la lista que consiste en poliéster-polioles, poliéter-polioles, retardantes de la llama, estabilizadores de la espuma, agua y catalizadores; añadir una mezcla de agentes de soplado y añadir un componente de isocianato.
- 30 11. Una pre-mezcla, que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; opcionalmente al menos un componente adicional seleccionado de la lista que consiste en poliéster-polioles, poliéter-polioles, un retardante de la llama, un estabilizador de la espuma, agua y un catalizador; y una mezcla de agentes de soplado.
12. Una espuma de poliuretano o de poliuretano modificado, obtenida al utilizar el procedimiento de la reivindicación 10.
- 35 13. Material de aislamiento térmico, que comprende la espuma de acuerdo con la reivindicación 12.