

311223



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN MATERIAL A BASE DE POLIMERO SINTÉTICO", a favor de DON ANDRÉ ALBERT JEAN PIVETEAU, de nacionalidad francesa, domiciliado en GINEBRA (Suiza), "17, Rue des Pierres du Niton".

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material a base de polimero sintético, siendo este material, en general, de estructura celular y en un caso particular, compacto y sin células.

5. Tal material puede estar producido según este procedimiento bajo una forma dura y rígida, o bien dura y elástica e incluso esponjosa y elástica; tanto en uno de estos casos como en los otros dos, este material puede ser celular llevando células abiertas, o células cerradas o simultáneamente células abiertas y cerradas.
- 10.

311223



La invención tiene igualmente por objeto, a título de producto industrial nuevo, los materiales obtenidos conforme el procedimiento precitado.

- Estos materiales pueden estar constituidos por una masa única o por una masa compuesta constituida por la yuxtaposición de masas elementales de naturalezas diferentes, ligadas solidamente unas a otras, estando una al menos de las citadas masas conforme al procedimiento objeto de la invención. De preferencia, sin embargo, y exceptuando los elementos que forman armadura (tales como tubos de carton, hechos rígidos, por impregnación de elementos metálicos diversos, etc.), las diferentes masas serán de naturalezas diferentes, pero todas preparadas conforme al procedimiento precitado.
- 5.
- 10.

- La ligazón entre las masas puede ser obtenida de cualquier forma apropiada pero de preferencia dos capas adyacentes están formadas al contacto una de otra, simultáneamente o sucesivamente, pero el endurecimiento de la primera capa formada no está todavía acabado, en este último caso, cuando se forma la segunda capa.
- 15.

- Se sobreentiende que la repartición de las masas en la masa compuesta puede ser cualquiera y corresponde a los materiales estratificados, a los materiales que forman los núcleos, etc..
- 20.

- La presente invención tiene también por objeto la formación de masas compuestas o nó conduciendo el material a un punto de endurecimiento sobre una superficie o en un volumen adecuado, por ejemplo, en un molde (moldeo por inyección) o en una hilera (extrusión) o sobre una superficie (pulverización a pistola, colada simple, inyección) o en agua (construcción de diques flotantes o nó).
- 25.

- La formación de tales masas por esta técnica que forma parte
- 30.

3 1 1 2 2 3



del procedimiento según la invención puesto que es imposible separar la fase final de endurecimiento y las condiciones geométricas del mismo de la fase anterior de realización de la mezcla.

5. El procedimiento según la invención para la preparación de un material a base de polímero sintético es notable especialmente en que consiste en formar una masa reacional que produce el nacimiento del citado material por endurecimiento por efecto de polimerización, mezclándose, a una temperatura comprendida entre los 5°C. y 50°C, una resina termoendurecible, fenólica o análoga, de débil grado de polimerización y previamente llevada a estado líquido o viscoso, un catalizador de polimerización, un inhibidor de polimerización y reglando las proporciones de los diferentes constituyentes de la mezcla, así como los momentos relativos de su introducción, para obtener un material de densidad dada.

10. La solicitud tiene como objeto encontrar si era posible obtener conforme el procedimiento de la invención un material de densidad dada, y por otro lado, eventualmente, si se podía fijar el tiempo de polimerización, es decir, el tiempo de endurecimiento contado, por ejemplo, a partir del momento de la introducción del catalizador.

15. Por otra parte, es posible obtener un campo muy amplio de densidades, entre, por ejemplo, de 0'015 a 4 para el material acabado para el empleo, combinando o no agentes hinchadores y de cargas.

20. En el caso que se desee obtener un material celular, que es el caso más especialmente tratado por la presente invención, se mezcla a los constituyentes citados (resina, catalizador, inhibidor), un agente hinchador.

25. Para el reglaje preciso de la duración de la polimerización se procederá de la manera siguiente: en ausencia del agente hin-

3 1 1 2 2 3



- chador para una resina y un catalizador (y eventualmente una o varias cargas) de naturaleza y proporciones dadas (con relación a la citada resina) se determina, en función de la duración de polimerización que se desea tener, la proporción de un inhibitor de naturaleza dada. Se utilizará, por ejemplo, a este efecto los ábacos construidos experimentalmente, dando cada ábaco, en las condiciones particulares que se imponen, la proporción a tomar del inhibitor dado en función del tiempo de polimerización, buscado.
- 5.
10. Es evidente que en ausencia del agente hinchador, la densidad no puede alcanzar los valores menores del campo dado con anterioridad, pero se puede sin embargo, por una elección juiciosa de la naturaleza y de las proporciones, de una parte, en pequeña medida, de la resina y del catalizador, y de otra parte, sobre todo, de la carga, hacer variar notablemente esta densidad, por ejemplo de 1,1 a 4.
15. En presencia de un agente hinchador, pudiendo ser vestigios, cuya proporción será de preferencia inferior al 25% en peso de la mezcla, sin que sea de otra manera puesto que la proporción de este agente hinchador afecta considerablemente la porosidad (y por consiguiente sobre la densidad) del material obtenido.
20. Para el reglaje preciso de la densidad del citado material, en todo el intervalo entre 0,015 a 4, se podrá actuar únicamente sobre la proporción del agente hinchador, pero se procederá sobre todo de la manera siguiente: para una resina y un catalizador (y eventualmente una carga) de naturaleza y proporciones dadas (con relación a la citada resina), se determina, la densidad escogida a obtener, los pares de valores a tomar para las proporciones de agente hinchador e inhibitor, estando la naturaleza de estos dos constituyentes supuesta fija. Se utilizará,
- 25.
- 30.

311223



- por ejemplo, a este efecto ábacos construidos experimentalmente, dando cada ábaco, en las condiciones particulares que se imponen los pares de valores citados. Se sobreentiende que la fijación de una cualquiera de estas dos proporciones arrastra la fijación de la otra, de suerte que la proporción de inhibitor al estar obligatoriamente fijada, lo mismo que los demás factores, está por consiguiente conocido el tiempo de polimerización.
- 5.
- Si se impone, además de la densidad del material, el tiempo de polimerización, no es posible fijar arbitrariamente la proporción de agente hinchador o la proporción de inhibitor y el ábaco muestra que es preciso escoger obligatoriamente un par de valores para estas proporciones, habiendo siempre una solución al problema así planteado y siendo esta solución única.
- 10.
- Conforme a la invención, se mezclan de preferencia una o varias cargas a los demás constituyentes del material, siendo así que en ausencia de toda carga las aplicaciones de un tal material están reducidas; estas cargas pueden ser pigmentos colorantes, tintes líquidos, sustancias destinadas a modificar las propiedades físicas y mecánicas del material en un sentido dado, sustancias que aumentan la resistencia a la corrosión y a los agentes químicos, a la acción del calor y del fuego (ignífugos tales como el tricresilfosfato, los silicatos de potasio y de aluminio), sustancias para insonorizar, etc.; los materiales según la invención son naturalmente dieléctricos, pero esta propiedad puede ser aumentada al hacerlo la proporción de asbesto.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los fenoplastos conocidos no soportan, en general, temperaturas superiores a 200°C; por encima de esta, pierden sus propiedades y dimensiones; por el contrario el material conforme la invención puede soportar sin deformación, ni modificación dimensional, temperaturas notablemente más elevadas (especialmente
- 30.

3 1 1 2 2 3



en el caso, como se verá a continuación, que se emplee como agente hinchador, un asbesto); este material puede incluso soportar una temperatura del orden de los 800°C. y más empleando cargas especiales: cargas minerales calcinadas (alúmina, magnesia).

5. Conforme al procedimiento de la presente invención, se utiliza una resina termoendurecible, fenólica o análoga, llevada al estado líquido o viscoso, por cualquier medio apropiado, para realizar la mezcla; la resina base es un policondensado de débil grado de polimerización con relación al del material final; este policondensado se presenta generalmente bajo forma sólida, soluble en ciertos disolventes, siendo en principio esta forma fusible, pero dando por polimerización más prolongada un material infusible (es por esto porque se le aplica la denominación de termoendurecible) y para llevar a este policondensado al estado líquido o viscoso deseado (siendo este estado considerado en el intervalo de temperatura de 5° y 50°C ya citado) será preciso, por ejemplo solubilizarlo en un disolvente apropiado y/o ponerlo en suspensión en un líquido dado o mezclarlo con una cierta proporción de este líquido; en un caso particular, este líquido podrá ser agua.
- 10.
- 15.
20. Es también posible que el policondensado citado sea una resina líquida, de grado de polimerización muy débil en general, que puede por otra parte ser solubilizado a veces en el agua, y sino, en soluciones alcalinas o en disolventes orgánicos.
25. El estado físico, de preferencia, bajo el cual el citado policondensado será llevado, para ser mezclado con otros constituyentes del material según la invención, deberá estar caracterizado por una viscosidad comprendida, cuando se mide a alrededor de 20°C., entre 30.000 y 70.000 centipoises y, ventajosamente (en
30. el caso de una resina fenólica) entre 45.000 y 65.000 centipoi-



3 1 1 2 2 3

ses.

Por resina fenólica se entiende cualquier resina en la cual al menos uno de sus monómeros es un compuesto que posee por lo menos una función fenol; este compuesto puede ser uno del fenol ordinario o un polifenol como por ejemplo el resorcinol o un monofenol distinto del fenol ordinario, por ejemplo el orto-y/o el meta-y/o el paracresol, los xilenoles, el butifenol, etc..

Como monómero condensable con el compuesto monómero citado, se utilizará en general un compuesto que posee al menos una función aldehído, por ejemplo, el formaldehído, el acetaldehído o el furfural; se puede también emplear un cuerpo susceptible de producir uno de los compuestos anteriores: así se puede utilizar la hexametilentetramina que produce el formol por descomposición térmica; este compuesto puede, por otra parte, hacer el papel de acelerador de endurecimiento y de agente hinchador.

Según un modo de realización de la presente invención, se utiliza una resina fenólica del tipo llamado "A", correspondiente a un primer estado de la condensación de monómeros bajo la influencia de un catalizador alcalino (sosa, potasa, amoníaco, etc.) siendo la tal resina generalmente fusible y soluble en disolventes tales como alcohol, acetona, fenol, glicerina, etc. En un caso particular se empleará una resina del tipo "A" formada a partir del fenol ordinario y formaldehído, siendo las resinas de este tipo llamadas algunas veces "Resol" y que presentándose bajo forma sólida se las llevará al estado líquido o viscoso usando como contenedor el agua (es el caso de las resinas de este tipo habitualmente encontradas en el comercio); la forma física a la que será llevada la citada resina tendrá de preferencia una viscosidad comprendida entre 45.000 y 65.000 centipoises tal como se dice anteriormente, pero en este caso particular



esta viscosidad será ventajosamente la comprendida entre 52.000 y 60.000 centipoises (medida alrededor de 20°C.) y cuyo pH estará preferentemente comprendido entre 4,5 y 5,3.

5. Bien entendido que cualquier resina distinta a la fenólica, pero del tipo de resina termoendurecible, podrá ser empleada conforme al procedimiento objeto de la invención, siempre que responda a las características citadas. Cuando se trate de una resina del tipo fenólico, el catalizador utilizado será de preferencia un catalizador ácido, pero es evidente que cualquier otro

10. tipo de catalizador podrá utilizarse según la naturaleza exacta de los monómeros y la del polímero final, es decir el contenido en el material final.

Se sabe que la elevación de la temperatura basta, a veces, en el caso de resinas fenólicas, para provocar la polimerización y el endurecimiento requerido, pero esta temperatura puede

15. ser, a veces, excesiva y perjudicial para las cualidades (homogenización, por ejemplo) del material final y a la reproductibilidad de los resultados; conforme la presente invención no se sobrepasa jamás de una temperatura del orden de 130°C., pero se

20. opera siempre en presencia del catalizador. Además cuando se trabaja en continuidad, se efectúa la mezcla preferentemente a temperaturas prácticamente constantes, y de manera general, se procura que la curva que dá la temperatura de la mezcla en función del tiempo (hasta el momento del endurecimiento), esté fijada

25. de antemano.

Antes de la introducción del catalizador se mantiene la masa formada por los constituyentes de la mezcla a una temperatura de preferencia comprendida entre los 15° y los 40°C.; después de la introducción del catalizador, puede necesitarse, dada la

30. exotermicidad de las reacciones de polimerización citadas, te-

3 1 1 2 2 3



ner previsto un sistema que provoque una refrigeración de intensidad regulable; la puesta en marcha de un sistema de calefacción y de refrigeración regulable podrá también prevenirse con respecto a la marcha de la curva precitada; bién entendido que esta

5. regulación es posible cualquiera que sea la naturaleza de la resina utilizada dentro del cuadro de la presente invención.

Preferentemente, a excepción del catalizador, todos los constituyentes de la mezcla son introducidos prácticamente a la vez y entonces la mezcla es homogenizada por amasamiento generalmen-

10. te, a continuación de los cual se introduce el catalizador que marca el principio de la polimerización; se puede así prolongar la duración separando el momento en el que comienza a realizar la mezcla del conjunto de los constituyentes, excepto el catali-

15. zador, del momento en que se efectúa el endurecimiento, sin modificar la duración de la polimerización, lo que puede ser interesante cuando, por ejemplo, la distancia que separa el lugar en el que se hace la mezcla (efectuado, por ejemplo, en un mezclador-amasador) del de la conversión en masa sólida (efectuado por ejemplo, en un molde) tiene un valor variable.

20. Operando tal como se indica en el parrafo precedente, se nota que el inhibidor es introducido antes que el catalizador, lo que permite, por el simple juego de la variación de la proporción del inhibidor, modificar la duración de la polimerización, desarticulándola en el momento deseado, añadiendo siempre practi-

25. camente la misma proporción de catalizador. Es de hacer notar que el inhibidor puede ser introducido bién previamente en la resina sola, bién de manera independiente.

La utilización de una cantidad practicamente constante de catalizador (expresado, por ejemplo, con relación a la resina)

30. constituye una característica preferente del procedimiento de la

3 1 1 2 2 3



presente invención.

De preferencia esta proporción de catalizador estará comprendida entre el 2% y el 15% (en peso, con relación a la resina) en el caso de una resina fenólica y de un catalizador ácido; el ácido utilizado será generalmente un ácido fuerte, mineral u orgánico, especialmente el ácido clorhídrico y/o el ácido sulfúrico; a estos ácidos se podrá adicionar ventajosamente una cierta proporción de un ácido organico que sensibilice a la resina a la acción del ácido mineral, por ejemplo, el ácido paratoluen-sulfónico en una proporción lo mas igual a los 2/5 de la del ácido mineral.

Como catalizador no ácido se puede utilizar un catalizador tal como el bioxido de etilo (más difícil de manipular) o una mezcla de eter isopropilico-fluorobenceno (bastante costoso).

El inhibidor utilizado conforma al procedimiento de la presente invención podrá ser ventajosamente escogido entre las sustancias siguientes: agua, solución acuosa salina, glicol, cuerpos grasos, glicerina, etc.. El solicitante hace notar que las soluciones acuosas salinas (no alcalinas) dan excelentes resultados y que se pueden emplear a este efecto, agua del mar; ha encontrado también preferible diluir el agua del mar con agua ordinaria hasta alrededor 2 a 4 veces su volumen inicial.

De una manera general la proporción de inhibidor puede ser de preferencia comprendida entre alrededor de 0 y 5% en peso, con relación a la resina.

La proporción de agente hinchador utilizado conforme al procedimiento de la presente invención está preferentemente comprendida entre el 0 y el 25% en peso con relación a la resina, permitiendo estas proporciones la obtención de toda la gama de densidades dada anteriormente.

311223

Este agente hinchador puede tener una naturaleza muy variable y tomada, por ejemplo, entre los carbonatos (carbonato de amonio, carbonato de sodio, etc.), los hidrocarburos (tolueno, esencia de aviación, benceno, etc.). Preferentemente se utilizará sin embargo, como agente hinchador, una sustancia escogida entre el grupo formado por los asbestos, por ejemplo, el amianto, o el asbesto utilizado clasicamente en pintura como carga (roca pulverizada).

Para volver al material según la invención elástico (duro y elástico o bien esponjoso y elástico) se introduce en la mezcla ya citada, de manera conocida en sí, uno o varios auxiliares (plastificantes) tales como los conocidos bajo el nombre de "Thia khol" mientras que una mayor proporción de catalizador y/o de carga permite entonces pasar progresivamente de masas esponjosas y elásticas (poros sensiblemente iguales) a masas duras y elásticas (poros irregulares por el fenómeno de bulbage).

El agente destinado a dar elasticidad y/o flexibilidad al material puede estar constituido por caucho vulcanizado pulverulento, por cola de pescado, por colofonia, por aceites vegetales, por glicerina, etc..

La introducción de tales auxiliares permite la fabricación de materiales laminares flexibles formando, por ejemplo varias capas y que se prestan particularmente bien para la realización de embalajes.

Es de hacer notar que el hecho de trabajar en presencia del aire y de la luz influye sobre los resultados obtenidos y que las modificaciones en las condiciones de la puesta en contacto con el aire y en las condiciones lumínicas arrastran modificaciones en los ábacos correspondientes y que los resultados obtenidos no son entonces exactamente reproducibles.



En consecuencia, el procedimiento de preparación conforma a la presente invención se efectúa de preferencia al abrigo del aire y al abrigo de la luz.

5. Se pueden introducir agentes tensioactivos en la mezcla, pero esta oprecación no es absolutamente necesaria. Cuando el catalizador está contenido en la mezcla, se lleva de preferencia esta mezcla al punto de endurecimiento, sobre una superficie o en un volumen (molde o hilera), es decir, en los lugares mismos donde se endurece adquiriendo su forma definitiva prevista; es de hacer notar que esta forma puede ser absolutamente cualquiera y que la masa de material así obtenida puede ser producida lo mismo con dimensiones reducidas como con grandes dimensiones (superiores, por ejemplo, a varias decenas de metros en el caso de diques) y esto, en cualidad homogénea.

10. Esta masa puede también ser compuesta constituida por la yuxtaposición de masas de naturalezas diferentes (ligadas solidamente unas a otras, para constituir un todo indisociable) teniendo cada masa elemental una cualidad homogénea; algunas de las citadas masas elementales (por lo menos una) se obtienen conforma al procedimiento de la invención estando cada una de estas masas caracterizada por una composición específica (que puede por otra parte ser la misma para dos o varias de ellas sin contacto de una y la otra).

15. De preferencia, sin embargo, tal masa compuesta y enteramente constituida de masas elementales en la cual cada una está preparada conforma al procedimiento de la presente invención, menos por ejemplo, del elemento tensor o adicional de las propiedades mecánicas de la masa compuesta (tubos o vastagos metálicos, tubos de cartón rígidos, fibras tejidas o nó, en textil, metal o materia plástica, etc.); de esta suerte, cada masa elemental puede es

3 1 1 2 2 3



tar obtenida de composición muy homogénea correspondiente a la que se desee; además como las diferentes masas elementales son de la misma naturaleza, se ligan íntimamente, la cohesión de la masa compuesta es excelente y ningún desprendimiento es posible.

5. En el caso que se busque que una de las citadas masas elementales no sea celular (por ejemplo en el caso que ella deba constituir una "costra", es decir una capa externa), puede, sin embargo, tener interés hacer contener a la mezcla a partir de la cual se prepara una débil cantidad de agente hinchador (que produce generalmente algunos poros separados entre sí en la citada costra) lo que no impide obtener una superficie externa lisa y de bello acabado.
- 10.

Por otra parte la cohesión de la masa compuesta se mejora si las masas adyacentes están endurecidas simultáneamente en contacto una con otra o sucesivamente, entonces el endurecimiento de la segunda masa se hace en contacto con la primera de tal manera que el endurecimiento de esta no se dé por terminada hasta que la mezcla que constituye la segunda masa no se ponga en contacto con la primera.

- 15.
20. En general las masas elementales constituirán las capas de una masa compuesta y se presentan bajo la forma de un estratificado o en algunos casos con una estructura parecida a la cebolla (estratos que se cierran sobre ellos mismos), pero se sobreentiende que estas capas pueden tener todas las formas y reparticiones deseadas, por ejemplo masas elementales bajo la forma de uno o varios núcleos internos separados o bajo la forma de uno o varios elementos tensores internos.
- 25.

30. Una estructura particularmente interesante será, por ejemplo, la de un material compuesto que posea dos masas elementales conforme a la presente invención, uno de ellas presentándose bajo la

3 1 1 2 2 3



forma de una capa externa o "costra" formada a base de material de gran densidad practicamente sin células o alveólos, estando asociada esta capa eventualmente a un elemento tensor interno que forma una estructura monobloque con la citada costra y que puede ser de su misma composición, mientras que la otra de estas masas elementales se presentan bajo la forma de un material de debil densidad (fuertemente alveolado) que ocupa el espacio delimitado por la costra o situado entre la costra y el elemento tensor anteriormente citado.

5. Se ha observado que el tiempo de endurecimiento del material preparado según el procedimiento de la presente invención, está generalmente comprendido entre 1 y 30 segundos, pero que en la mayoria de los casos puede estar comprendido entre 2 y 7 segundos.

10. En casos extremos , menos interesantes en la industrialización de los procedimientos de fabricación de materias plásticas, este tiempo puede llegar hasta varias horas (por un reglaje adecuado de las proporciones relativas de inhibidor y de catalizador).

15. También se ha notado que es indispensable controlar la temperatura tal como se ha indicado antes, ya que sino el rendimiento de la reacción de polimerización buscada es menor, las reacciones secundarias pueden aparecer y destruir parcialmente, reactivos y productos.

20. La instalación utilizada para la puesta en obra del presente procedimiento podrá ser por ejemplo del tipo descrito en la solicitud de Patente, depositada por el mismo solicitante el mismo día que la actual solicitud por "Instalación para la fabricación especialmente en continuidad, de materiales a base de resina".

25. La utilización de tal instalación no es indispensable, pero está especialmente concebida para el trabajo para el trabajo en continuidad, pero permitiendo operar en continuidad o nó.

30.



- El procedimiento según la presente invención puede efectuarse lo mismo en discontinuidad como en continuidad, pero es evidente que se presta particularmente bien a la fabricación continua tanto en lo que concierne a la fase de realización de la mezcla como a la de endurecimiento (endurecimiento por polimerización eventualmente asociada a una expansión); en este caso los constituyentes del material están introducidos y mezclados en continuo (por ejemplo en un mezclador-amasador) y la mezcla obtenida se conduce en continuo al lugar de endurecimiento (por ejemplo un molde o una hilera, sobre una superficie o en el agua) donde forma una masa de estructura continua, que podrá ser o no cortada en trozos, por ejemplo materiales que forman un tabique continuo o una barra continua, bien una sucesión de masas separadas en el tiempo y en el espacio.
- 5.
- 10.
15. En el caso que se utilice un molde para el endurecimiento del objeto, se efectuará un moldeo por inyección (siendo necesario prever al menos una inyección para cada una de las masas elementales, obtenidas según el procedimiento de la invención, de una masa compuesta); se podrá efectuar este moldeo continuo, con la ayuda de un molde abierto, fijo o móvil, siendo suficiente librar a su salida, la masa dispuesta, de la impulsión dada por la o las mezclas inyectadas, en la mayoría de los casos, para hacer avanzar la parte ya endurecida.
- 20.
25. Se sobreentiende que podrá ser necesario para este moldeo utilizar una guía para separar dos masas elementales adyacentes, estando esta guía obligatoria en el caso de la formación simultánea de dos masas elementales adyacentes, estando la extremidad de esta guía en movimiento relativo con respecto a estas masas y en correlación con el desplazamiento relativo del frente de endurecimiento, es decir, del límite (transversal con relación a
- 30.



las citadas masas) que separa las zonas ya endurecidas de las zonas en via de ello, de tal suerte que la guia no penetra jamás en las zonas ya endurecidas.

- Un caso particular de moldeo con molde continuo abierto es
5. el de la extrusión de una masa, simple o compuesta, a través de una hilera; de esta manera se podrá obtener un material que presenta perpendicularmente a la dirección de la extrusión varias masas de naturalezas diferentes; si para fijar ideas se coloca uno en el caso de dos masas que formen, una un núcleo cilindrico
 10. mientras que la otra forme una capa externa de espesor uniforme, ellas podrán ser formadas, por ejemplo, simultáneamente disponiendo, aguas arriba de la hilera, una guia cilindrica, coaxial con el orificio de la hilera, estando esta guia interrumpida a una distancia mas o menos grande del citado orificio y en el lugar
 15. donde las masas son llevadas a un grado de endurecimiento suficiente para conservar practicamente sus formas respectivas sin que la guia sea ya necesaria para este efecto; la solidarización de estas dos masas coextrusionadas puede ser entonces rigurosamente asegurada por el hecho de que las mismas pueden ser, ventajosamente de la misma naturaleza y sus puntos criticos de polimerización (endurecimiento critico) se sitúa en el mismo instante para cada una de las dos masas (en una sección transversal al eje de la hilera), con lo que el contról de la temperatura puede ser rigurosamente realizado (siendo las cantidades o faltas de materia puesta en juego mas pequeñas en el caso de extrusión en una
 20. hilera que en el caso de una inyección continua en un molde, seguido de una extracción continua fuera del este molde) asi como el orificio de salida de la hilera está rigurosamente dimensionado para su valor óptimo; también es posible formar sucesivamente
 25. las dos masas citadas provocando, por ejemplo, primero el endure-
 - 30.



cimiento del núcleo, aguas arriba del orificio de la hilera (empleo posible de una guía) y después envolviendo este núcleo, preferentemente antes de su endurecimiento completo, con la capa externa (en este punto no es necesaria la guía) que sufrirá el endurecimiento de manera que ambas masas sean endurecidas y solidarizadas en el momento que pasen al nivel del orificio de salida de la hilera.

5. recimiento de manera que ambas masas sean endurecidas y solidarizadas en el momento que pasen al nivel del orificio de salida de la hilera.
10. Conforme una particularidad de la invención, es posible, a lo largo de la fabricación de una masa compuesta que lleve una "costra" traslúcida o transparente, disponer al abrigo de la luz; bajo esta costra, una delgada capa fotosensible, cuyos constituyentes están, por ejemplo, soportados por una película mixta de resina fenólica-gelatina. Todas las operaciones se irán desarrollando al abrigo de la luz, siendo posible impresionar la película fotosensible gracias a una exposición de un fuerte punto de luz, exposición que se produce cuando el conjunto de la masa compuesta adquiere su forma definitiva endurecida, pudiendo ser, la costra citada, formada antes o después de la citada exposición. La imagen puede resultar bien por una exposición directa de una película fotosensible discontinua cuya repartición en superficie corresponde a la imagen o al motivo deseado, bien a una exposición de una película continua fotosensible con interposición (entre el punto de luz y la masa compuesta) de una tapa que reproduce un motivo o una imagen, llevada por un soporte tal como un cristal, película plástica, transparente, etc., de manera que se reproduzca esta imagen o este motivo sobre la citada película fotosensible; la fijación de las imágenes puede efectuarse según los procedimientos clásicos de fotografía bien por el sistema seco e instantáneo. Esta particularidad ofrece la ventaja considerable de poder decorar por encargo las superficies de las masas producidas, sin nin-
15. fotosensible gracias a una exposición de un fuerte punto de luz, exposición que se produce cuando el conjunto de la masa compuesta adquiere su forma definitiva endurecida, pudiendo ser, la costra citada, formada antes o después de la citada exposición. La imagen puede resultar bien por una exposición directa de una película fotosensible discontinua cuya repartición en superficie corresponde a la imagen o al motivo deseado, bien a una exposición de una película continua fotosensible con interposición (entre el punto de luz y la masa compuesta) de una tapa que reproduce un motivo o una imagen, llevada por un soporte tal como un cristal, película plástica, transparente, etc., de manera que se reproduzca esta imagen o este motivo sobre la citada película fotosensible; la fijación de las imágenes puede efectuarse según los procedimientos clásicos de fotografía bien por el sistema seco e instantáneo. Esta particularidad ofrece la ventaja considerable de poder decorar por encargo las superficies de las masas producidas, sin nin-
20. la fotosensible discontinua cuya repartición en superficie corresponde a la imagen o al motivo deseado, bien a una exposición de una película continua fotosensible con interposición (entre el punto de luz y la masa compuesta) de una tapa que reproduce un motivo o una imagen, llevada por un soporte tal como un cristal, película plástica, transparente, etc., de manera que se reproduzca esta imagen o este motivo sobre la citada película fotosensible; la fijación de las imágenes puede efectuarse según los procedimientos clásicos de fotografía bien por el sistema seco e instantáneo. Esta particularidad ofrece la ventaja considerable de poder decorar por encargo las superficies de las masas producidas, sin nin-
25. licula plástica, transparente, etc., de manera que se reproduzca esta imagen o este motivo sobre la citada película fotosensible; la fijación de las imágenes puede efectuarse según los procedimientos clásicos de fotografía bien por el sistema seco e instantáneo. Esta particularidad ofrece la ventaja considerable de poder decorar por encargo las superficies de las masas producidas, sin nin-
30. rar por encargo las superficies de las masas producidas, sin nin-

3 1 1 2 2 3



gún peligro posible de alteración en la decoración. Es posible realizar estas decoraciones bien en negro y blanco, bien en un solo color bien en varios colores según se emplee una película fotosensible de naturaleza apropiada.

5. Es así posible decorar las masas obtenidas según el procedimiento de la presente invención por introducción de láminas de tela o de papel pre-impregnados que representen los motivos decorativos o imágenes deseadas.

10. Se notará que operando según el procedimiento de la invención las variaciones de la temperatura o de la proporción de un constituyentes producen en general las derivaciones siguientes (estando los restantes factores fijos).

a) aumento de la temperatura; aumento de la velocidad de polimerización, y densidad disminuida:

15. b) aumento de la cantidad de inhibidor; disminución de la velocidad de polimerización, disminución de la velocidad de expansión y densidad ligeramente disminuida:

20. c) aumento de la cantidad de catalizador; aumento de la velocidad de expansión, aumento de la velocidad de polimerización, y la densidad puede ser mayor:

d) aumento de la cantidad de agente hinchador; disminución de la velocidad de expansión, expansión mas fuerte, y densidad mas debil:

25. e) aumento de la cantidad de carga; en general densidad mas fuerte.

Se notará también que, tanto por moldeo como por extrusión, se obtienen masas que tienen una superficie exterior con un bello acabado (presencia de una ligera piel de contacto muy lisa).

30. Se explicará con mas precisión la presente invención con ejemplos de realización según el ábaco dado en la figura 1.



madamente; la masa endurece en los segundos que siguen a la terminación de la expansión; el material acabado se desmoldea fácilmente; se presenta bajo la forma de una masa dura y rígida, homogénea, y poseyendo una fina piel de contacto, muy lisa; la densidad de este producto es igual a 0,285.

5. EJEMPLO 2

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza 4 partes de asbesto en lugar de 2. Se obtiene una masa dura y rígida, homogénea, que posee una fina piel de contacto, muy lisa; la densidad de este producto es de 0,135 netamente inferior a la del producto del ejemplo anterior.

10. EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 1 pero se utiliza 0,4 partes de agua de mar en lugar de 0,1; el producto acabado se presenta bajo el mismo aspecto exterior que el de los ejemplos 1 y 2; la densidad obtenida de 0,265 es ligeramente inferior al del producto del ejemplo 1; el producto obtenido es mas duro que el del ejemplo 1.

15. EJEMPLO 4

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza 1 parte de agua de mar en lugar de 0,1; el producto acabado se presenta bajo el mismo aspecto exterior que el de los ejemplos 1 a 3; la densidad de este material es igual a 0,235 mientras que la duración de endurecimiento es superior al del ejemplo 1.

20. EJEMPLO 5

Se opera como en el ejemplo 1 pero los diferentes constituyentes están mezclados a una temperatura igual a 40°C., aproximadamente, en lugar de 34°C.; el producto acabado cuya densidad es igual a 0,225 se presenta bajo el mismo aspecto exterior que el de los ejemplos 1 a 4.

25. 30.



EJEMPLO 6

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza 45 partes de arena de silice en lugar de 15; el producto acabado se presenta bajo la misma forma que en los ejemplos 1 a 5 y su densidad es

5. igual a 0,350.

EJEMPLO 7

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza 5 partes de ácido clorhídrico concentrado en lugar de 6; el producto obtenido tiene una densidad igual a 0,205.

10. La figura 1 representa un ábaco utilizable según el procedimiento de la presente invención.

Este ábaco corresponde al caso de una carga neutra (arena de silice) utilizada a razón de 15 partes por 100 partes de resina "A" (la del ejemplo 1) y de un catalizador constituido por una

15. mezcla de 6 partes de ácido clorhídrico concentrado y de 1 parte de ácido sulfúrico concentrado; este ábaco es válido para la temperatura indicada en el ejemplo 1. Los segmentos operadores (I), (II), (III) y (IV) corresponden respectivamente a los ejemplos 1, 2, 3 y 4.

20. El presente ábaco comprende tres escalas A, B y C, La graduación de la escala A indica la densidad del material obtenido. La graduación de la escala C indica el número de partes de inhibidor (agua del mar) por 100 partes de la resina citada. La graduación de la escala B indica el número de partes de asbesto siempre por

25. 100 partes de resina.

Si se fija la densidad a obtener, por ejemplo 0,40, se obtendrá la cantidad de asbesto y de agua de mar a tomar de la manera siguiente; se hace pasar un segmento de orientación cualquiera, por ejemplo, el segmento A₁, por la graduación 0,40 de la escala A,

30. la intersección con la graduación de la escala B, da la cantidad



de asbesto, que en este caso es 1; la intersección con la escala C da la cantidad de inhibidor, que en este caso es aproximadamente 0,1 partes. Se sobreentiende que si se hubiera considerado otra recta que no fuera la A, pero que pasara igualmente por el mismo punto de la escala 1A, se hubiera tenido otro par de valores para las cantidades de agente hinchador y de inhibidor, par al que hubiera correspondido otro valor para la duración de la polimerización.

La duración de polimerización es esencialmente función de la proporción de inhibidor (cuando los otros factores considerados constantes para la formación del ábaco citado lo son efectivamente), la fijación de esta duración permite la determinación de la citada proporción; en estas condiciones, si se fija, por otra parte la densidad a obtener, un solo segmento operatorio se hace posible, dando la intersección de este segmento con la escala B la proporción de asbesto a emplear.

EJEMPLO 8

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza como catalizador 3 partes de ácido sulfúrico y 1 parte de ácido paratoluensulfónico.

EJEMPLO 9

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza en lugar de arena de silicio una carga constituida por 60 partes de kaolin.

EJEMPLO 10

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza en lugar de arena de silicio una carga constituida por 35 partes de alumina calcinada.

EJEMPLO 11

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza una carga constituida por 10 partes de carborandum, 10 partes de sulfato de bario

3 1 1 2 2 3



y 10 partes de silice.

EJEMPLO 12

- Se opera como en el ejemplo 1, pero se producen dos mezclas diferentes (siendo una análoga a la del ejemplo 1, pero llevando
5. 0,5 partes de asbesto y 45 partes de arena de silice, mientras que la otra es análoga igualmente a la del ejemplo 1, excepto que lleva 6 partes de asbesto); estas mezclas son inyectadas separadamente, pero simultáneamente, en el mismo molde, fijo y abierto, concebido para la fabricación de tabiques (la sección global de la masa compuesta en vista del endurecimiento en el molde tiene entonces la forma de un rectángulo); antes del endurecimiento se impide a la primera mezcla (que constituirá la costra del tabique) mezclarse con la segunda (que constituirá el núcleo, de mas debil densidad, del citado tabique) por medio de una guía paralelepípedica,
10. fija, cuyo lado aguas arriba es ligeramente situada antes de la zona limite donde una, al menos de las dos mezclas vienen a endurecerse y adquirir su forma definitiva.
- 15.

EJEMPLO 13

- Se opera como en el ejemplo 12, pero se introduce en la masa
20. tubos de cartón, rigidos por impregnación en el momento de la inyección en el molde, estando, estos tubos, introducidos en la zona del molde delimitando el núcleo del tabique a obtener.

EJEMPLO 14

- Se opera como en el ejemplo 1, pero se reemplaza el agua del mar
25. por agua de manantial.

EJEMPLO 15

Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza una resina de herramienta del tipo fenol-formol en solución en un solvente orgánico; la duración del endurecimiento está netamente aumentada.

30. EJEMPLO 16

3 1 1 2 2 3



Se opera como en el ejemplo 1, pero se utiliza una resina de debil grado de polimerización tomada inicialmente bajo forma pulverulenta y que se la lleva a la forma de un liquido viscoso.

5. Se sobreentiende que la presente invención no está limitada a los modos de ejecución descritos anteriormente y que han sido dados a titulo de ejemplo.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que la presente solicitud se acoge a la prioridad de la Patente suiza nº 4 099 / 64, depositada el 31 de Marzo de 1964, y que se declara como nuevo y de propia invención lo que comprende las reivindicaciones siguientes:

15. 1.- Procedimiento de preparación de un material a base de polimero sintético, c a r a c t e r i z a d o por consistir en formar una masa reaccional que produce el nacimiento del citado material por endurecimiento por efecto de polimerización, mezclando a una temperatura comprendida entre los 5°C. y los 50°C., una resina termoendurecible, fenólica o análoga, de debil grado de polimerización y previamente llevada al estado líquido o viscoso, un catalizador de polimerización, un inhibidor de polimerización
- 20.2 y por reglar las proporciones de los diferentes constituyentes de la mezcla, asi como los momentos relativos de su introducción para obtener un material de densidad dada.

25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o en que se mezcla igualmente a los constituyentes ya citados un agente hinchador cuya proporción está reglada de manera que la citada densidad dada del material pueda ir desde 0,015 a 4.

3 1 1 2 2 3



- 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, c a r a c t e r i z a d o en que para una resina y un catalizador de naturaleza y proporción dada (en relación con la citada resina) así como para un agente hinchador y un inhibidor de naturaleza dada y determinada, por medio de ábacos construidos experimentalmente en
5. las citadas condiciones, y escogiendo la densidad a obtener, los pares de valores a tomar para las proporciones de agente hinchador e inhibidor, están dados como la proporción de uno de los dos últimos constituyentes arrastra la del otro como muestran los
10. citados ábacos.
- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, c a r a c t e r i z a d o en que se escoge asimismo el tiempo de polimerización lo que conduce a un par de valores únicos para las proporciones del agente hinchador y del inhibidor.
15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 2, c a r a c t e r i z a d o en que se trata únicamente sobre la proporción del agente hinchador para reglar la densidad.
- 6.- Procedimiento, según la reivindicación 2, c a r a c t e r i z a d o en que el agente hinchador precitado es una sustancia perteneciente a la familia de los asbestos.
20. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 2, c a r a c t e r i z a d o porque la proporción de agente hinchador con relación a la resina está comprendida entre 0 y 25% en peso.
- 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque se mezcla igualmente a los constituyentes precitados una o varias cargas.
25. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, c a r a c t e r i z a d o porque la carga precitada consiste en una sustancia a base de sílice.
30. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 8, c a r a c t e



r i z a d a porque la carga precitada es una sustancia mineral calcinada.

5. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque la resina precitada llevada bajo forma líquida o viscosa está constituida por un policondensado sólido, soluble o puesto en suspensión en un medio líquido adecuado.

10. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 11, c a r a c t e r i z a d o en que la forma bajo la cual la resina precitada está mezclada a los otros constituyentes de la mezcla, tiene una viscosidad comprendida, cuando se mide alrededor de 20° C., entre 30.000 y 70.000 centipoises (1 dina / 1 cm2).

13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, c a r a c t e r i z a d o porque la resina precitada es del tipo fenólico.

15. 14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, c a r a c t e r i z a d o porque la citada viscosidad está comprendida, cuando se mide alrededor de 20°C., entre 45.000 y 65.000 centipoises.

20. 15.- Procedimiento, según la reivindicación 14, c a r a c t e r i z a d o porque la resina precitada está obtenida por catalisis alcalina.

16.- Procedimiento, según la reivindicación 11, c a r a c t e r i z a d a porque la resina precitada está formada a partir de un compuesto que posee al menos una función fenol y de un compuesto que posee al menos una función aldehído.

25. 17.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque la resina precitada está formada a partir de fenol ordinario y de formaldehído.

30. 18.- Procedimiento, según las reivindicaciones 14 y 17, c a r a c t e r i z a d o porque el policondensado constituyente de la base de la citada resina está obtenido por catalisis alcalina

3 1 1 2 2 3



y porque el medio líquido precipitado es el agua.

5. 19.- Procedimiento, según la reivindicación 18, c a r a c -
t e r i z a d o porque la citada viscosidad está comprendida,
cuando se mide alrededor de 20°C., entre 52.000 y 60.000 centi-
poises y su pH está comprendida entre 4,5 y 5,3.

20.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el catalizador precipitado es un cataliza-
dor ácido.

10. 21.- Procedimiento, según la reivindicación 20, c a r a c -
t e r i z a d o porque el catalizador ácido citado es un ácido
fuerte, mineral u orgánico.

15. 22.- Procedimiento, según las reivindicaciones 13 y 20, c a
r a c t e r i z a d o porque la proporción de ácido cataliza-
dor con relación a la resina está comprendida entre el 2% y el
15% en peso.

23.- Procedimiento, según la reivindicación 22, c a r a c -
t e r i z a d o porque el ácido fuerte precipitado es el ácido
clorhídrico y/o el ácido sulfúrico concentrado.

20. 24.- Procedimiento, según la reivindicación 23, c a r a c -
t e r i z a d o porque se adiciona el ácido citado o la mezcla
del mismo con al ácido paratolueno-sulfónico.

25.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el inhibidor está constituido por una
solución salina no alcalina.

25. 26.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el inhibidor está constituido por agua.

27.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque el inhibidor está constituido por agua
de mar.

30. 28.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -

3 1 1 2 2 3



t e r i z a d o porque la proporción de inhibidor con relación a la resina es a lo más igual al 5% en peso.

29.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque se trata unicamente sobre la proporción
5. de inhibidor para reglar la duración de la polimerización.

30.- Procedimiento, -según la reivindicación 1, c a r a c t e
r i z a d o porque la mezcla de los constituyentes precitados
se hace al abrigo del aire.

31.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
10. t e r i z a d o porque la mezcla de los constituyentes preci-
tados se hace al abrigo de la luz.

32.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d a porque se mezcla igualmente a los constituyen
tes citados un plastificante.

15. 33.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque se mezcla a los constituyentes citados,
caucho vulcanizado pulverulento.

34.- Procedimiento, según la reivindicación 32, c a r a c -
t e r i z a d o porque el plastificante es el "Thiakhol".

20. 35.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque se opera en continuidad.

36.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque la mezcla se realiza en continuidad, y
se la transfiere, también en continuidad, al medio de endureci-
25. miento, molde, hilera o análogo del que se extrae el material
endurecido, también en continuidad.

37.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque se realiza la mezcla en continuidad y
se la transfiere, también en continuidad, a un punto variable
30. de una superficie fija destinada a recibir el material endure-

3 1 1 2 2 3



cido.

38.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c -
t e r i z a d o porque se introduce y se mezcla en último lu-
gar el catalizador a la mezcla de los otros constituyentes.

5. 39.- Procedimiento, según la reivindicación 38, c a r a c -
t e r i z a d o porque, antes de la introducción del cataliza-
dor, se mantiene la temperatura de la mezcla entre 15 y 40°C.

40.- Procedimiento de preparación de un material a base de
polimero sintético.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que
consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una
sola cara y de una lámina de dibujos.

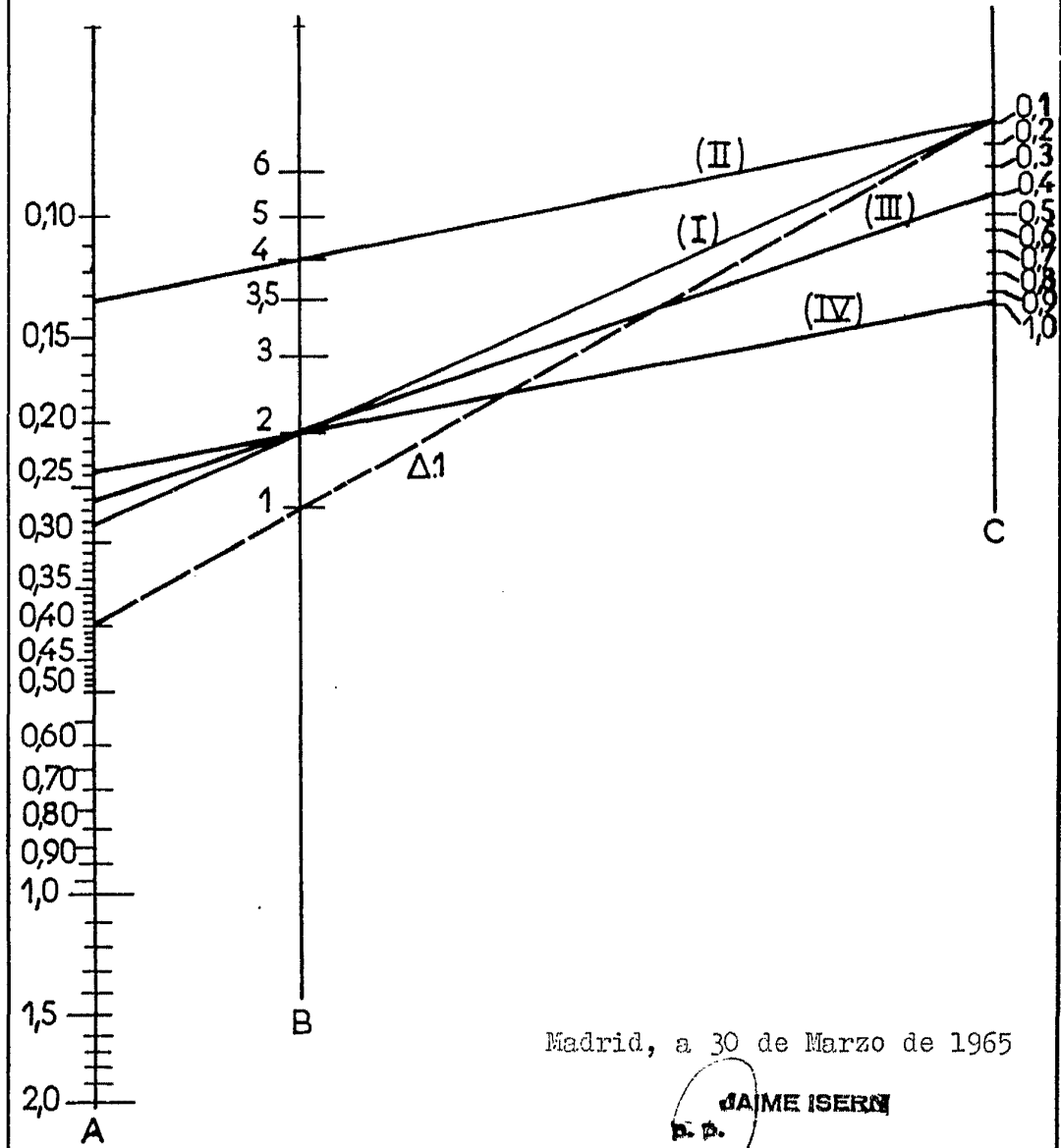
Madrid, a 30 de Marzo de 1965

ANDRÉ ALBERT JEAN PIVETEAU

D. a. JAIMÉ BERN

D. P.

311223



Madrid, a 30 de Marzo de 1965

JAIMESERN
p. p.

Escala variable