



328767

328767

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)
Boulevard Victor Hugo, 62,

s o b r e :

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMA DE RE-
SINAS FENOLICAS"



328767

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de espumas de resinas fenólicas que presenta ventajas importantes sobre los procedimientos conocidos y permite obtener productos que presentan propiedades netamente mejores que las espumas de resinas fenólicas conocidas.

El procedimiento según la invención consiste en mezclar a la resina fenólica, en solución en agua, un aceite de silicona que presenta propiedades tensioactivas, y en asegurar el espumado por medio de un agente espumante introducido en la mezcla.

Los aceites de silicona utilizados pueden ser del tipo copolímeros silicona glicol, hidrosolubles y estables en solución.

La Solicitante ha comprobado que la utilización de estos aceites de silicona permite obtener un espumado regular y por consiguiente espumas que poseen alvéolos de dimensión prácticamente constante, regularmente repartidos en la masa.

Según otra característica de la invención se utiliza un agente espumante no soluble en agua y líquido a la temperatura ordinaria, pero con bajo punto de ebullición del que se provoca la evaporación en el seno de la mezcla por elevación de temperatura del conjunto que asegura el fraguado de la resina.

El agente espumante puede, preferentemente, ser elegido entre los hidrocarburos alifáticos o sus derivados halógenos, en particular los siguientes productos: Freón 11 ó CCl_3F o $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, el éter de petróleo, el pentano, siendo estos agentes espumantes utilizados aisladamente o en mezcla.

Según otra característica concerniente a la puesta en práctica de la invención, el fraguado de la resina y la evaporación del agente espumante son obtenidos por medio de un endurecedor constituido por un ácido mineral u orgánico, tal como en particular: HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ácido tolueno-sulfónico, ácido

328767

6 JUL 1968



metanitrobenceno-sulfónico. Este endurecedor tiene por efecto provocar la polimerización exotérmica de la resina, siendo la cantidad de calor desprendida suficiente para asegurar la evaporación del agente espumante.

5 Se puede igualmente utilizar un catalizador de polimerización y una carga mineral.

El catalizador de polimerización puede llevar funciones aminas y ser del tipo urea, cloruro de amonio, trietilenodiamina.

10 La carga mineral, bajo forma pulverulenta, puede ser elegida en la gama de los productos siguientes: sílice, talco, mica, Kieselguhr, amianto, viruta de madera, microbolas de vidrio, fibra de vidrio molina, negro de humo...

15 Se pueden por ejemplo utilizar las siguientes resinas para la fabricación de materiales alveolares según el procedimiento de la invención.

Estas resinas son obtenidas condensando por catálisis básica fenol con formol en solución acuosa o bajo forma de trimero y eventualmente copolimerizadas con la urea, la melamina u otras sustancias copolimerizables.

20 Resina 1 - fenol 1 molécula
- formol 2,3 "
- sosa NaOH 3,6 % del peso de fenol

25 Resina 2 - fenol 1 molécula
-formol 2,5 "
- barita Ba (OH)₂,8H₂O 8,3 % de BaO del peso del fenol

Resina 3 --fenol 1 molécula
- formol 2,5 "
- urea 50 % del peso del fenol
- barita Ba(OH)₂,8H₂O 8,3 % de BaO del peso del fenol

30 Resina 4 - fenol 1 molécula
- formol 2,5 "
- melamina 25 % del peso del fenol
- barita Ba(OH)₂,8H₂O 8,3 % en BaO del peso del fenol

328767



<u>Resina 5</u>	- fenol	1	molécula
	- formol	2,3	"
	- alcohol polivinílico	8,75%	del peso del fenol
	- sosa NaOH	3,6	% del peso del fenol

5	<u>Resina 6</u>	- fenol	1	molécula
		- trioxano	2,3	"
		- sosa NaOH	3,6	% del peso del fenol

Las resinas neutralizadas y en solución acuosa son llevadas a una concentración del orden del 75% sino no lo están ya.

10 Las resinas obtenidas condensando por catálisis ácido del fenol con formol, tienen velocidades de endurecimiento muy pequeñas que convienen mal al procedimiento.

El espumado de las resinas puede ser realizado en presencia de los constituyentes indicados anteriormente en las siguientes proporciones:

15 -aceite de silicona hidrosoluble, en la proporción llevada a 100 partes ponderales de resina, de 0,5 a 5% máximo y preferentemente el 2%;

20 -catalizador en proporción variable y en particular en la proporción del 0,5% aproximadamente;

-carga mineral, en la proporción del 5 al 30% y preferentemente del 10 al 20%;

-agente espumante, en la proporción función de la densidad final deseada y generalmente comprendida entre el 5 y el 40%;

25 -endurecedor, en una proporción generalmente comprendida entre el 5 y el 25%. El ácido clorhídrico es utilizado puro, es decir la solución al 35% de densidad 1,19. El ácido sulfúrico está preferentemente en solución acuosa del 50%. Los ácidos orgánicos son disueltos en el agua hasta la saturación de la solución.

30 A continuación se citan ejemplos de puesta en práctica

328767

6 JUL 1956



del procedimiento de la invención. Las fórmulas son establecidas para 100 kgs. de resina.

Ejemplo 1

Ejemplo 2

	Resina 1	100	Resina 1	100
5	aceite de silicona	2	aceite de silicona	2
	talco	10	Kieselguhr	10
	Freon 11	25	catalizador (NH ₄ Cl)	0,5
	HCl (1,19)	21	Freon 11	25
			H ₂ SO ₄ 50%	15

10 Ejemplo 3

Ejemplo 4

	Resina 2	100	Resina 3	100
	aceite de silicona	2	aceite de silicona	2
	sílice molida	15	formol (36%)	10
	catalizador NH ₄ Cl	0,5	amianto	10
15	Freon 11	25	Freon 11	18
	HCl (1,19)	24	HCl (1,19)	25

Ejemplo 5

Ejemplo 6

	Resina 4	100	Resina 6	100
	aceite de silicona	3	aceite de silicona	2
20	talco	10	amianto	10
	Freon 11	20	catalizador (NH ₄ Cl)	0,5
	HCl (1,19)	25	Freon 11	25
			HCl (1,19)	21

Ejemplo 7

25	Resina 1	100
	aceite de silicona	2
	fibra molida	10
	eter de petróleo	15
	HCl (1,19)	12

30 Los diferentes componentes de la fórmula son mezclados

328767



en el orden de inscripción de los constituyentes. El ácido es añadido aisladamente o con la carga en último lugar.

El procedimiento según la invención puede ser realizado en discontinuo o en continuo.

5 En el caso de la realización en discontinuo, se puede proceder según el siguiente ejemplo:

Un mezclador rápido que lleva un motor de 2 CV acciona una hélice de 135 mm. de diámetro, dispuesta para la dispersión de productos viscosos o cargas.

10 La resina fenólica es colocada en un recipiente de materia plástica. Se añade allí el aceite de silicona, la carga, el catalizador y el Freón. Es necesario un exceso de este último para compensar muy exactamente la pérdida por evaporación debida a la acción de turbina.

15 El ácido es seguidamente añadido a la mezcla. La viscosidad de la emulsión cae sensiblemente, lo que facilita la homogeneización. La dispersión del ácido debe ser muy uniforme para evitar las heterogeneidades de estructura.

20 Se obtiene entonces una crema blanquecina ligeramente espumosa. Al término de la agitación la crema es vertida muy rápidamente en un molde preparado previamente. La crema se desliza en el fondo del molde donde comienza inmediatamente a expansionarse. La subida dura de 1 a 2 minutos. La espuma llena progresivamente el espacio ofrecido presentando una cúpula redondeada debida al empuje central de la espuma con relación al frenado sobre las paredes del molde. Una fina piel de superficie se desarrolla al endurecerse y al final de la subida. Después de 10 a 15 minutos, la espuma es suficientemente rígida para ser desmoldeada y cortada mecánicamente.

30 El molde, cuyas paredes se hacen anti-adherentes por un

328767



revestimiento de cera, barniz u hoja de polietileno, es nuevamente utilizable para otra operación.

Se han realizado según este procedimiento bloques de 100 litros de espuma.

5 En el caso de la realización en continuo, se puede proceder según el siguiente ejemplo:

10 Dos recipientes que contienen, uno la mezcla resina, aceite de silicona, agente espumante, y el otro la mezcla carga y ácido, son unidos a una cámara de mezclado. Una hélice, accionada por una turbina de aire comprimido, asegura el batido de los constituyentes en la cámara.

15 Unas bombas dosificadoras permiten regular los caudales respectivos de los constituyentes. Después de la mezcla, la crema obtenida es colada en un molde para obtener bloques o bien sobre una cinta móvil que permite así la realización de paneles en continuo.

El procedimiento según la invención permite, con resinas cuyas composiciones han sido dadas más arriba, obtener materiales celulares rígidos cuya densidad final puede ser igual a 25 Kgs/m3.

20 En los ejemplos antes citados, la variación del porcentaje de Freon permite variar la densidad por ejemplo:

Freon 11	25%	densidad = 25 Kgs/m3
Freon 11	12%	densidad = 60 Kgs/m3.

25 La espuma no adquiere sus propiedades definitivas sino después de un tratamiento en estufa de 24 horas a 100°C. La espuma así tratada presenta una fina estructura celular muy homogénea en toda la espuma. El porcentaje de células cerradas es superior a la espumas convencionales; es del 75% como mínimo.

30 A continuación se indican las propiedades particularmente interesantes de los productos obtenidos por el procedimiento

328767

6



según la invención.

Resistencia a la temperatura

La resistencia a la temperatura es superior a cualquier otro material plástico celular tradicional. Es mejorada todavía con resinas modificadas con urea o melamina.

5

Con una espuma de resina fenol-formol, se obtiene una resistencia excelente hasta 150°C, que se caracteriza por la ausencia de modificaciones de coloración, dimensión, pérdida de peso sensible.

10

Con una espuma de resina fenol-formol-urea, esta propiedad de resistencia a la temperatura se conserva hasta 200°C.

Resistencia al fuego

Los productos obtenidos según el procedimiento de la invención son difícilmente inflamables. La propiedad de ininflamabilidad es mejorada todavía por agentes ignífugos, tales como el óxido de antimonio, en presencia de un compuesto clorado o parafinas cloradas.

15

Resistencia a la corrosión

El porcentaje de ácido libre después del tratamiento en estufa es muy pequeña (70 mg. de HCl/dm³ de espuma).

20

Esta propiedad hace que la espuma no ataque a los materiales sobre los que se adhiere, o con los que es solamente puesta en contacto.

Revestimiento

Estos productos se adhieren sobre el papel, el kraft estucado, la madera, el yeso, el poliéster estratificado.

25

Es posible hacer revestimientos de materiales plásticos (por pegado, por ejemplo) para mejorar las propiedades de estanqueidad, impermeabilidad al agua o rigidez.

30

Propiedades mecánicas



328767

La resistencia mecánica del material rígido obtenido es notable incluso a pequeña densidad.

Las siguientes medidas se refieren a las espumas de resina fenol-formol obtenidas según el ejemplo 1.

5 a) Resistencia a la compresión (medida al 10% de aplata- miento en la probeta de ensayo)

1,3 Kgs/cm2 para una densidad de 30 kgs/m3

1,6 Kgs/cm2 para una densidad de 41 Kgs/m3

2,5 Kgs/cm2 para una densidad de 60 Kgs/m3

10 b) Resistencia a la flexión

Es necesaria una carga de 3 Kgs. para romper una barra de espuma de 52 Kgs/m3; distancia entre apoyos: 100 mm.

Propiedades de aislamiento

15 Los productos según la invención son buenos aislantes fónicos y térmicos.

Coefficiente de conductibilidad λ en kcal/m.h.°C medido a 75°F.

$10^3 \lambda$	densidad en Kgs/m3
27,5	36,0
27,6	38,6

Además de las características ventajosas que acaban de ser indicadas concernientes a los productos obtenidos, el procedimiento según la invención presenta ventajas importantes, en particular las siguientes:

25 La fabricación es rápida y puede ser realizada a la temperatura ambiente, porque no exige estufas para la operación de espumado ni moldes precalentados.

El procedimiento puede ser realizado operando directamente con resinas tales como las obtenidas después de la condensación; 30 por otro lado, al ser utilizadas estas resinas en solución acuosa,



328767

las moléculas son más condensadas que cuando se opera en medio alcohólico.

Es fácil obtener espumas que tengan la densidad deseada por simple regulación del porcentaje de agente espumante. Por lo demás, el aceite de silicona y eventualmente la carga mineral permiten obtener células muy finas y regulares.

NOTA

En resumen, esta patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª)- Un procedimiento para la fabricación de espuma de resinas fenólicas caracterizado porque consiste en mezclar a la resina en solución en el agua un aceite de silicona que presentan propiedades tensio-activas y en asegurar el espumado por medio de un agente espumante introducido en la mezcla.

2ª)- Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan como aceites de silicona aceites del tipo copolímeros silicona-glicol, hidrosolubles y estables en solución.

3ª)- Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se utiliza un agente espumante de bajo punto de ebullición del que se provoca la evaporación en el seno de la mezcla por una elevación de la temperatura del conjunto que asegura el fraguado de la resina.

4ª)- un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente espumante está constituido por carburos alifáticos o sus derivados halógenos, en particular los productos siguientes, asiladamente o en mezcla: Freón 11, Freón 113, éter de petróleo pentano.

5ª)- Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el fraguado de la resina y la

328767



5 evaporación del agente espumante son obtenidos por medio de un endurecedor constituido por un ácido mineral u orgánico, tal como en particular ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido tolueno sulfónico, ácido metanitrobenzeno sulfónico.

6^a)- Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade a la mezcla un catalizador de polimerización y/o una carga mineral.

10 7^a)- Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el espumado de la resina se realiza en presencia de los constituyentes siguientes con las proporciones indicadas, referidas a 100 partes de resina:

- aceite de silicona hidrosoluble: 0,5 a 5 por ciento y preferentemente 2 por ciento;

15 - catalizador de polimerización del tipo urea, cloruro de amonio, trietilenodiamina: 0,5 por ciento.

- carga mineral elegida en el grupo de los productos pulverulentos siguientes: sílice, talco, mica, Kieselguhr, amiante, viruta de madera, microbolas de vidrio, fibras de vidrio
20 molidas, negro de humo: 5 al 30 por ciento y preferentemente del 10 al 20 por ciento.

- agente espumante: 5 a 40 por ciento.

- endurecedor: 5 a 25 por ciento.

25 8^a)- Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el procedimiento se realiza en discontinuo.

30 9^a)- Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en continuo en una cámara en la que se admite por un lado la mezcla resina, aceite de silicona, agente espumante y por otro lado la mezcla carga y endurecedor,

328767



siendo el conjunto batido en dicha cámara por medio de una hélice y siendo la crema obtenida vertida en un molde para obtener bloques o sobre una cinta móvil.

10^a)- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESPUMA DE RESINAS FENOLICAS" según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 12 páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 JUL 1966

Carbón
Carbón