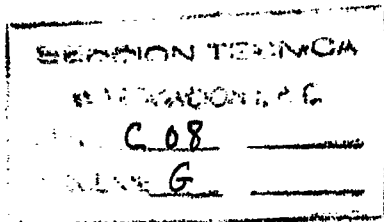


267048



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt - (Main) (República Federal Alemana) por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICOS CELULARES A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS".

Memoria descriptiva

El endurecimiento de resinas epoxídicas con ácidos Lewis, tales como el trifluoruro de boro, el tetracloruro de estaño y el pentacloruro de antimonio, es conocido. Si el endurecimiento se lleva a cabo en presencia de disolventes de bajo punto de ebullición en calidad de fermento, entonces se



10 obtienen, como es sabido, plásticos celulares. Ahora bien, -
los plásticos celulares a base de resinas epoxídicas, obteni-
dos con ácidos Lewis en calidad de catalizadores, presentan
propiedades indeseables, tales como el encogimiento y el agrie-
tamiento.

15 Es conocido asimismo el endurecimiento de resinas -
epoxídicas con ácidos tales como el ácido ortofosfórico, mono-
ésteres fosfóricos, ácidos alcohilfosfónicos y ácido benzol-
1,3-disulfónico. En la patente británica nº 869.969 se descri-
be el endurecimiento de resinas epoxídicas con triésteres del
ácido fosforoso, que se agregan a la resina epoxídica en cali-
dad de endurecedores latentes y que originan el endurecimiento
cuando la mezcla a base de resina epoxídica y triéster del -
ácido fosforoso es expuesta a la humedad del aire. Ahora bien,
20 para la obtención de plásticos celulares reactivos a partir -
de resinas epoxídicas, no son apropiados los triésteres del -
ácido fosforoso como endurecedores latentes.

25 Si se emplean ácido fosforoso, ácido ortofosfórico
o monoéster fosfórico para el espumado de resinas epoxídicas,
entonces se obtienen polímeros espumados que están reticulados
de manera incompleta, de modo que pueden extraerse mayores pro-
porciones de productos de bajo peso molecular.

30 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la
obtención de plásticos celulares mediante el endurecimiento -
de compuestos epoxídicos con más de un grupo epóxido en la -



molécula, en presencia de fermentos líquidos y eventualmente de reguladores de poros, que está caracterizado por el hecho de que en calidad de endurecedores, eventualmente en presencia de disolventes inertes, diluentes reactivos y comonomeros o mezclas de las sustancias citadas anteriormente, se emplean mezclas de ácido fosforoso con ácidos Lewis.

Por resinas epoxídicas se entienden compuestos con más de uno y, por lo general, con a lo máximo diez grupos epóxido en la molécula, por ejemplo, productos de reacción de la epiclorhidrina con alcoholes polivalentes y, en especial, con fenoles polivalentes de uno o más núcleos. Asimismo pueden utilizarse ésteres di y poliglicéricos. Para la obtención de plásticos celulares por el procedimiento conforme al invento, son apropiados también los compuestos obtenidos mediante epoxidación de di y poliolefinas, dienos, dienos cíclicos y ésteres carboxílicos no saturados diolefínicamente. Igualmente pueden utilizarse telómeros y cotelómeros que contengan éter glicérico y/o grupos de ésteres glicéricos. Con preferencia se emplean productos de reacción del 2,2-difenilolpropano con epiclorhidrina. En particular se utilizan para el espumado resinas epoxídicas líquidas a temperatura ambiente, con equivalentes de epóxido de 100 - 300. No obstante, también pueden ser empleadas resinas epoxídicas sólidas o con equivalentes de epóxido más altos, siempre que puedan licuarse mediante la adición de fermentos o comonomeros. Como comonomeros pueden -



considerarse, por ejemplo, el éter fenilglicérico, el 3,3-bis-(clorometil)-oxaciclobutano, el tetrahidrofureno, la δ -valerolactona o la ϵ -caprolactona. Estas lactonas o éteres cíclicos pueden utilizarse generalmente en cantidades de 1 a 40, preferentemente de 1 - 20 % en peso, con relación a la resina epoxídica empleada.

Como ácidos Lewis empleados en combinación con ácido fosforoso son apropiados, por ejemplo, el fluoruro de boro, - el tetracloruro de estaño y el pentafluoruro de fósforo, así como sus complejos con alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, cetonas, aminas, nitrilos y amidas ácidas, tales como mono y dihidrato de BF_3 , $\text{BF}_3 \times 2 \text{C}_2\text{H}_5 \text{OH}$, - $\text{BF}_3 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{BF}_3 \times 2 \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{BF}_3 \times$ piperidina, $\text{BF}_3 \times$ anilina, $\text{BF}_3 \times$ o-clorocanilina, 4,4'diamino-difenilmetano $\times 2 \text{BF}_3$, $\text{SnCl}_4 \times 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{PF}_5 \times$ tetrahidrofurano, y asimismo ácido dihidroxidiborofluorhídrico y las sales del ácido fluorhídrico con aminas aromáticas.

La cantidad de ácido Lewis asciende por lo general a 0,01 a 5, con preferencia a 0,1 a 3 % en moles, con relación al equivalente medio de epóxido de la resina utilizada. La cantidad de ácido fosforoso debe ascender generalmente a 0,01 a 0,8, preferentemente a 0,05 a 0,5 equivalentes de POH por cada equivalente de epóxido.

Para la obtención de plásticos celulares se agregan a la resina epoxídica, de la manera conocida, hidrocarburos halo



genados o hidrocarburos que se evaporen fácilmente, tales como monofluorotriclorometano, monofluorodichlorometano, 1,2,2-trifluorotricloroetano, 1,2-dichlorotetrafluoroetano, cloruro de metileno o pentano. Según el peso molecular del fermento y de la densidad deseada del plástico celular, el fermento se agrega por lo general en cantidades de 2 a 30% en peso a la resina epoxídica.

85 Para conseguir poros de espuma lo más uniformes posible es ventajoso asimismo agregar reguladores de poros, tales como aceites de silicona.

90 Para el espumado, la mezcla de ácido Lewis y ácido fosforoso se mezcla con la resina epoxídica que contiene el fermento y, eventualmente, un regulador de poros. Para conseguir una mezcla homogénea de los componentes de la reacción, es favorable que se hallen presentes en forma de líquidos lo menos viscosos posible. Ventajosamente se agregan a la mezcla endurecedora disolventes inertes, es decir, que no reaccionen con la resina epoxídica. Como tales son apropiados éteres como el dietiléter, el diisopropiléter, el dioxano, el etilenglicoldimetiléter, el dietilenglicoldietiléter, las cetonas tales como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, o bien ésteres tales como el metil y etilformiato, el éster dietílico del ácido oxálico, el éster dietílico del ácido succínico o el éster dietílico del ácido adípico.

100 Ahora bien, es especialmente favorable el agregar a la mezcla endurecedora comónómeros líquidos, es decir, com-



puestos que copolimericen con la resina epoxídica, tales como éteres cíclicos o lactonas. Asimismo puede representar una ventaja el agregar a la mezcla endurecedora diluentes reactivos, es decir, compuestos que pueden reaccionar con la resina epoxídica bajo poliadición, tales como polioles que contengan grupos OH, como son el glicol dietilénico, el hexan triol-1,2,6 o el trimetilpropano propoxilado, así como también bisfenoles o compuestos fosfóricos que contengan grupos OH ó POP, o bien mezclas de las sustancias citadas anteriormente.

115 Como lactonas pueden citarse, por ejemplo: β -propiolactona, 3-metil- β -propiolactona, 4-metil- β -propiolactona, 3,3-dimetil- β -propiolactona, 4-triclorometil- β -propiolactona, 4,4-bis-(triclorometil)- β -propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 2-metil- δ -valerolactona, monometil, monoetil, monopropil, monoisopropil, etc., - hasta monododecil- ϵ -caprolactona, dialcohol- ϵ -caprolactonas, en las que los dos grupos alcohol se encuentran en el mismo o en átomos de carbono distintos, pero no los dos en el mismo átomo ϵ de carbono, trialcohol- ϵ -caprolactonas, en las que dos o tres átomos de carbono están sustituidos en el anillo de lactona, alcoxi- ϵ -caprolactonas tales como la metoxi y la etoxi- ϵ -caprolactona, cicloalcohol, aril y aralcohol- ϵ -caprolactonas tales como la ciclohexil, la fenil y la bencil- ϵ -caprolactona. Del mismo modo pueden ser utilizadas lactonas con más de 6 átomos de carbono en el anillo, tales como -

120

125

130



la \mathcal{R} -enantolactona y la \mathcal{N} -caprilactona.

135 Como comonómeros en los que se puede emplear el sistema catalizador disuelto, pueden considerarse, por ejemplo, el óxido de propileno, la epiclorhidrina, el éter fenilglicérico, el oxaciclobutano, el 3-metil-oxaciclobutano, el 3,3-dimetil-oxaciclobutano, el 3,3-bis-(clorometil)-oxaciclobutano y el tetrahidrofurano.

140 Como al agregarse los comonómeros citados al ácido fosforoso se produce calentamiento, es conveniente mantener la mezcla del o de los comonómeros con el ácido fosforoso, mediante refrigeración, a temperatura ambiente o a temperaturas más bajas, por ejemplo, de -10° C. La solución puede ser empleada directamente para el espumado de la resina epoxídica, pero también se puede hacer por lo pronto polimerizar parcial o total-
145 mente el disolvente que reacciona como comonómero, no incorporándose hasta después de ello, junto con los demás componentes, a la preparación que proporciona el plástico celular.

150 Diluentes reactivos apropiados para la combinación de endurecedores a base de ácido fosforoso y ácido Lewis, son asimismo ácidos fosfónicos tales como los ácidos metil, etil, vinil, 2-cloroetil, propil, butil, fenil, hidroximetan, α -hidroxietan, α -hidroxipropan y α -hidroxi- α -fenilmetan-fosfónico, o ésteres monoalcohólicos, cicloalcohólicos y arílicos del ácido fosfórico o del ácido fosforoso, tales como los ésteres -
155 metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, terc.-



butílico, i-butílico, metoxietílico, butoxietílico, fenílico, 2-metilfenílico, 3-metilfenílico, 2,4,6-triclorofenílico ó - 2,4,6-tribromofenílico. Como ésteres del ácido fosfórico pueden emplearse asimismo ésteres del ácido fosfórico que contengan una proporción más o menos grande de diésteres, tales como los que se obtienen en la reacción del pentóxido de fósforo con alcoholes o fenoles. Los citados componentes de ácido fosfórico, que son empleados conjuntamente con el ácido fosforoso, pueden ser utilizados hasta en cantidades equivalentes con relación a la resina epoxídica, o sea, un equivalente de hidroxilo de los componentes fosfóricos por cada equivalente de epóxido. Ahora bien, en cuanto a las propiedades del plástico celular ha demostrado ser ventajoso emplear en general cantidades inferiores a las equivalentes de los compuestos fosfóricos más arriba citados, preferentemente 0,1 a 0,4 equivalentes de hidroxilo por cada equivalente de epóxido.

En muchos casos demuestra ser ventajosa una adición de determinados compuestos del fósforo pentavalente a la combinación endurecedora de ácido fosforoso/ácido Lewis, para evitar que el ácido fosforoso se separe por cristalización de la combinación de endurecedores y facilitar con ello la dosificación. Como compuestos apropiados del fósforo pentavalente pueden citarse, por ejemplo: El ácido ortofosfórico, derivados del ácido fosfórico que contengan grupos POP, tales como, por ejemplo, un éster tetraalcohílico del ácido difosfórico, un -



éster pentaalcohílico del ácido trifosfórico, un éster hexaalcohílico del ácido tetrafosfórico o un éster alcohílico del ácido metafosfórico, tales como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de fosfatos trialcohílicos con pentóxido de fósforo, eligiendo las correspondientes proporciones cuantitativas. Ahora bien, pueden ser utilizados también ésteres ácidos de ácidos polifosfóricos, tales como de los ácidos, di, tri, tetra y pentafosfórico, que pueden obtenerse en la reacción de mono y diésteres del ácido fosfórico con P_2O_5 , o bien de monoésteres, di y trialcohílicos del ácido fosfórico con un ácido polifosfórico tratable de manera más sencilla que el P_2O_5 y que puede contener preferentemente hasta 10 átomos de fósforo. Además de los ésteres alcohólicos de los citados ácidos polifosfóricos, cuyos grupos alcoholos poseen generalmente 1 - 10, preferentemente 1 - 4 átomos de carbono, pudiendo ser lineales o ramificados y estar sustituidos por halógeno, se emplean también ésteres arílicos tales como el fenílico, el metilfenílico, el clorofenílico y el 1,3,5-tribromofenílico. - Asimismo pueden utilizarse productos de la reacción entre los ésteres neutros a ácidos de ácidos polifosfóricos, citados anteriormente, con dioles, trioles, poliéterdioles alifáticos y cicloalifáticos y fenoles polivalentes, como la resorcina y fenoles polivalentes y polinucleares, tales como el 4,4'-dioxidifenilmetano o 4,4'-dioxidifenil-2,2-propano. Como componentes con contenido de grupos POP, son apropiados también ésteres



ácidos y neutros de los ácidos di, tri, tetra y polifosfóricos, así como los ésteres polifosfórico-fosfónicos mixtos. Los compuestos fosfóricos con contenido de grupos POP, que pueden contener también grupos P-OH, se emplean en tales cantidades, que la suma de los equivalentes de POP y POH ascienda a 0,06 hasta 0,6, preferentemente a 0,1 hasta 0,4 por equivalente - de epóxido.

Naturalmente se pueden utilizar también las lactonas y los éteres cíclicos copolimerizables junto con los compuestos fosfóricos en calidad de disolventes para la combinación en endurecedora a base de ácido fosforoso y ácido Lewis.

Por el procedimiento conforme al invento se pueden obtener plásticos celulares, tanto de células cerradas, como también de células abiertas. Empleando ácido fosforoso y ácido Lewis, se obtienen plásticos celulares de células muy cerradas. Mediante la adición de ácido ortofosfórico al ácido fosforoso, se pueden obtener, en cambio, también plásticos celulares de células totalmente abiertas. Mediante la relación entre el ácido fosforoso y el ácido ortofosfórico, se puede regular a voluntad el porcentaje de células abiertas. Según el campo de aplicación, se puede de este modo conferir al plástico celular propiedades óptimas para el aislamiento del calor o del sonido.

A la preparación de espumación se le pueden agregar también polifenoles, tales como dihidroxidifenilmetano, 4,4'-



1969

dihidroxidifenil-2,2-propano, resorcina y los productos de reacción, conocidos como novolacas, de fenoles mono o polivalentes, mono o polinucleares, con formaldehido, tales como novolaca fenólica, cresólica, resorcínica o bisfenólica A. -
235 Las cantidades empleadas oscilan hasta 40 % en peso con relación a la resina epoxídica, con preferencia a 5 hasta 20, en peso. Pueden ser empleados como solución en la resina epoxídica y/o en el componente endurecedor. El límite superior de
240 la cantidad empleada viene determinado sobre todo por la viscosidad de los componentes que han de ser espumados. Mediante su utilización se aumenta la estabilidad de forma frente al calor de los plásticos celulares, según Martens, en 20 hasta 309 C.

Además de fermentos y reguladores de poros, pueden
245 agregarse a la mezcla a espumar materias de carga, colorantes, colorantes fluorescentes, plastificantes o ignífugos.

La mezcla de la resina epoxídica con los componentes endurecedores puede realizarse por cargas mediante agitadores apropiados para ello, o bien de manera continua en máquinas espumadoras, pudiendo trabajarse por el procedimiento
250 de inyección o de mezclas, para la plastificación celular de formas predeterminadas. El periodo de aplicación de la mezcla a espumar, depende en cada caso de la resina epoxídica empleada, de la concentración del catalizador y de la temperatura inicial elegida de los diversos componentes.
255



Normalmente se puede agitar la mezcla durante 10 -
20 segundos, lo que basta para una homogeneización concienz
da. Los componentes a mezclar pueden poseer a este particular
la misma o temperatura distinta, de 5 hasta 45° C, preferentem
260 mente de 10 hasta 35° C. La velocidad del espumado puede re-
gularse, mediante la concentración del ácido fosforoso y la -
clase de concentración del ácido Lewis o del complejo de áci-
dos Lewis, entre 15 segundos y hasta aproximadamente 10 minu-
tos. La espuma, una vez alcanzada toda su altura, ya no se pe
265 ga al cabo de 10 segundos, hasta algunos minutos.

Los componentes de partida para la espuma empleados
en el procedimiento conforme al invento, se caracterizan por
su facilidad de tratamiento, y los plásticos celulares de re-
sina epoxídica obtenidos, con relación a los obtenidos por los
270 procedimiento conocidos, por sus buenas propiedades mecánicas,
así como por su menor tendencia a agrietamientos en el interior
del plástico.

Los plásticos celulares obtenidos de acuerdo con el
invento pueden ser utilizados como material de empaquetar, en
275 construcciones "sandwich" y como materiales aislantes contra
el frío, el calor, el ruido, los golpes, así como también en
el campo electrotécnico. Se caracterizan por su buena adherenci
cia sobre materiales tales como el acero, el aluminio, el cartr
tón, la piedra, la cerámica y los materiales sintéticos.

280 Las partes citadas en los ejemplos siguientes, son



partes en peso. En el producto utilizado como resina epoxídica, se trata de un éter diglicérico del 4,4'-dihidroxifenil-2,2,-propano, con un equivalente epóxido de 190 y una viscosidad de 11800 cp a 25° C. El aceite de silicona utilizado es un producto de la UCC, con la designación L 531.

Ejemplo 1º

100 partes de resina epoxídica se mezclan con una parte de aceite de silicona y 15 partes de triclorofluorometano, y se agitan a 25° C durante 40 segundos con una solución de endurecedor, obtenida disolviendo bajo calentamiento 3,6 partes de ácido fosforoso y 0,6 partes de un complejo de trifluoruro de boro-anilina en 2,4 partes de éter etílico del ácido polifosfórico. La espuma ha alcanzado al cabo de 110 segundos su plena altura, y después de 8 minutos está sólida y ya no se pega. Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, libre de encogimiento y de agrietamiento, con una buena resistencia a la abrasión y células cerradas. Su densidad asciende a 30 g/l, y su estabilidad de forma frente al calor es de 127° C.

Ejemplo de comparación 1 a

Se procede de la manera descrita en el ejemplo 1º, pero empleándose el endurecedor sin adición de BF_3 x anilina, con lo que la espuma está todavía blanda al cabo de 10 minutos, no ha alcanzado una altura de nada más que 1/4 de la altura de la espuma del ejemplo 1º, y se ha vuelto a deshacer



al cabo de otros 10 minutos.

Ejemplo de comparación 1 b

310 Si se procede lo mismo que en el ejemplo 1^a y se utiliza como endurecedor BF_3 x anilina sin adición de ácido fosforoso y éster etílico de ácido polifosfórico, entonces - no se produce la formación de espuma. El BF_3 x anilina se - agregó dosificadamente en forma de solución en 1,2 partes de glicol dietilénico.

315 El éster etílico de ácido polifosfórico se obtuvo disolviendo 40 partes de pentóxido de fósforo en 60 partes de fosfato trietilénico, bajo exclusión de humedad del aire, agregándose el P_2O_5 al fosfato trietilénico en porciones, con lo que ascendió la temperatura de la mezcla. Para la solución completa del P_2O_5 , se calentó durante 1 1/2 horas a 90° C, -
320 agitando.

Ejemplo 2^a

325 Una mezcla a base de 90 partes de resina epoxídica, 10 partes de novolaca bisfenólica-A, 1 parte de aceite de sílica y 15 partes de triclorofluorometano se remueve en el transcurso de 15 segundos, mediante un agitador rápido, con una solución de endurecedor consistente en 4,2 partes de ácido fosforoso, 1,8 partes de éster etílico de ácido polifosfórico y 0,6 partes de BF_3 x o-cloroanilina. La mezcla se vierte en un molde. El tiempo de subida de la espuma asciende a
330 60 segundos; al cabo de otros 15 segundos el plástico celular



está sólido y no se pega. Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, homogéneo y libre de agrietamiento y encogimiento, con una buena resistencia a la abrasión. La densidad asciende a 30 g/l, y las células están cerradas en un -
335 85 %. La estabilidad de forma frente al calor asciende a -
125° C.

Ejemplo 3º

En 90 partes de resina epoxídica se disuelven, bajo calentamiento, 10 partes de novolaca de p-cresol, con un
340 punto de fusión de 115 - 118° C y un peso molecular medio de
856. Después de dejarse enfriar, se incorporan 1 parte de aceite de silicona y 15 partes de triclorofluorometano. Para el -
espumado se agrega, como endurecedor, una solución de 0,46 -
partes de BF_3 x o-cloroanilina en 4,6 partes de ácido fosfo-
345 roso en el transcurso de 45 segundos, removiéndose con un agitador rápido, vertiéndose todo ello en un molde. Al cabo de -
70 segundos, la espuma ha alcanzado su plena altura, y después de otros 90 segundos está solidificada y ya no se pega.
Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, homogé-
350 neo y exento de grietas, con una densidad de 30 g/l y de buena resistencia a la abrasión, cuyas células están cerradas -
en un 80 %.

Ejemplo 4º

En 80 partes de resina epoxídica se disuelven, bajo
355 calentamiento, 20 partes de una resina epoxídica de peso



molecular más alto, a base de bisfenol-A/epiclorhidrina con un equivalente de epóxido de 500 y un punto de fusión de 64 - 74° C. Después de dejarse enfriar, se agregan 1 parte de -
aceite de silicona y 15 partes de triclorofluorometano. Para
360 el espumado se incorpora a la mezcla de más arriba una solu-
ción de 6 partes de ácido fosforoso y 0,4 partes de BF₃ x o-
cloranilina en 2 partes de tetrahidrofurano, en el transcur-
so de 40 segundos. El tiempo de subida asciende a 60 segun-
dos. Al cabo de otros 10 segundos, el cuerpo plástico celular
365 está solidificado y ya no se pega. Se obtiene un plástico ce-
lular de poros finos, exento de grietas, homogéneo, algo enco-
gido y de células cerradas, con una densidad de 33 g/l.

Ejemplo 5a

En 85 partes de resina epoxiánica se disuelven, ba-
370 jo calentamiento, 15 partes de novolaca de bisfenol-A (4,4'-
dioxidifenil-2,2-propano) con un punto de fusión de 100° C y
un peso molecular medio de 609. Después de fría, se incorpo-
ran a la mezcla 1 parte de regulador de poros y 15 partes de
triclorofluorometano. Para el espumado se agrega en el curso
375 de 1 minuto y agitando, una solución catalizadora consisten-
te en 2 partes de ácido fosforoso, 1 parte de éter dietílico
y 0,6 partes de un complejo a base de trifluoruro de boro y
o-cloranilina, vertiéndose todo ello en un molde. La espuma
ha alcanzado al cabo de 3 minutos su plena altura, y después
380 de un minuto ya no se pega. Se obtiene un cuerpo plástico ce-



lular de poros finos, homogéneo y exento de grietas, con una densidad de 29 g/l. Las células están cerradas en un 80 %. - La estabilidad de forma frente al calor asciende a 112° C.

Ejemplo 6º

385 En 90 partes de resina epoxídica disuelven, bajo -
calentamiento, 10 partes de novolaca de 4,4'-dioxifenil-2,2-
propano con un punto de fusión de 100° C y un peso molecular
medio de 609. Después de dejarse enfriar, se incorporan 1 -
390 parte de aceite de silicona y 15 partes de triclorofluorome-
tano, y como endurecedor se agrega la mezcla líquida consisten
te en 2 partes de ácido fosforoso, 2 partes de ácido ortofos-
fórico y 0,8 partes del complejo $BF_3 \times o$ -cloranilina, en el -
transcurso de 30 segundos, vertiéndose todo ello inmediatamen
te en un molde. La espuma ha subido al cabo de 60 segundos, y
395 ya no se pega después de 10 segundos. Se obtiene un cuerpo -
plástico celular homogéneo, incoloro, de poros finos y exento
de encogimiento y agrietamiento, con una densidad de 30 g/l.
Las células están abiertas en un 94 %, y la estabilidad de -
forma frente al calor asciende a 103° C.

400 Ejemplo 7º

Se procede del mismo modo que en el ejemplo 1º, -
empleándose como mezcla de resina 90 partes de resina epoxí-
dica, 10 partes de novolaca de p-cresol, 1 parte de aceite -
de silicona y 15 partes de freón-II. La solución endurecedo-
405 ra se obtuvo a partir de 2,4 partes de ácido fosforoso, 1,6



partes de éster etílico del ácido polifosfórico y 0,8 partes de BF_3 x anilina. El tiempo de la mezcla del componente resinoso con la solución endurecedora asciende a 55 segundos y - el tiempo de subida, a 3 minutos. Al cabo de 6 minutos ya no se pega la superficie de la espuma. Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, sin grietas, algo encogido y de células cerradas, con una densidad de 35 g/l y una estabilidad de forma frente al calor de 122° C.

410

Ejemplo 8º

415

Se emplea la mezcla de resina del ejemplo 7º, y como solución endurecedora, 3,2 partes de ácido fosforoso y 0,8 partes del complejo BF_3 x anilina en 0,8 partes de butirolactona. El tiempo de mezcla del componente resinoso con la solución endurecedora asciende a 30 segundos y el tiempo de subida, a 1,5 minutos. Al cabo de 8 minutos ya no se pega el cuerpo plástico celular. Se obtiene una pieza plástica celular de poros finos, exenta de grietas, algo encogida y resistente a la abrasión, con una densidad de 30 g/l. La estabilidad de forma frente al calor asciende a 146° C.

420

425

Ejemplo 9º

Se emplea la mezcla de resina del ejemplo 7º, mezclándose con una solución de 2 partes de BF_3 x anilina en 3 partes de hexantriol-1,2,6, en el transcurso de 1 minuto. La mezcla de resina/endurecedor puede ser almacenada durante unas cuantas horas. Para el espumado, se mezcla con una solución -

430



de 3,6 partes de ácido fosforoso y 2,4 partes de éster etílico de ácido polifosfórico en el transcurso de 45 segundos. Al cabo de 2,5 minutos, la espuma ha alcanzado su plena altura, y después de otro minuto y medio ya no se pega. Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, exento de grietas, algo encogido, de células cerradas e incoloro, con una densidad de 30 g/l.

Ejemplo 10^o

Se emplea una mezcla de resina como la del ejemplo 7^o y, como endurecedor, una solución de sendos 0,4 g de BF_3 x o-cloranilina, BF_3 x anilina, BF_3 x 2,4-dimetilanilina y BF_3 x bencilamina, y 2,6 partes de ácido fosforoso, en 0,8 partes de butirolactona. Tiempo de mezcla del componente resinoso con la solución endurecedora: 1 minuto; tiempo de subida: 2 minutos. Al cabo de 5 minutos se ha solidificado la espuma y ya no se pega. Se obtiene un cuerpo plástico celular de poros finos, exento de grietas, no encogido y duro, con células cerradas y una estabilidad de forma frente al calor de 141^o C.

Ejemplo 11^o

Componente I	100 partes de resina epoxídica, 1 parte de regulador de poros, 15 partes de freón II
Componente II	1 parte de BF_3 x o-cloranilina, 2,4 partes de ácido fosforoso y 1,6 partes de éster etílico del ácido polifosfórico.



En el recipiente de reserva I de una máquina espumadora de dos componentes, con relación regulable de dosificación y cabeza de inyección, se vierte el componente I, y en el recipiente de reserva II, el componente II. La relación de dosificación entre el componente I y el componente II se ajusta a 20 : 1. El rendimiento de la máquina asciende a 3,6 kg/minuto. La mezcla a espumar se inyecta sobre una banda de papel. El tiempo de subida de la espuma asciende a 100 segundos, y al cabo de otros 20 segundos, la capa ya no se pega. - Se obtiene una capa uniforme de espuma de 4 cm de alto, adherida sólidamente. La densidad de la espuma asciende a 29 g/l, la resistencia a la presión a 1,43 kp/cm², y las células están cerradas en un 76 %, ascendiendo la estabilidad de forma frente al calor a 120° C.

470 Ejemplo 12º

Se procede como en el ejemplo 11º, pero ajustándose a 15 : 1 la relación de dosificación entre el componente I y el componente II. El tiempo de subida de la espuma asciende a 30 segundos, y después de otros 15 segundos ya no se pega la capa de espuma. Se obtiene una capa de espuma homogénea de 3 cm de altura, de poros finos, adherida sólidamente, incolora, resistente a la abrasión y dura. Con una densidad de 26 g/l, la espuma posee una resistencia a la presión de 1,2 kp/cm² y células cerradas en un 78 %.

480 Ejemplo 13º



En 900 partes de resina epoxídica se disuelven, -
mediante un breve calentamiento a 140° C, 100 partes de novolaca de cresol con un punto de fusión de 115 - 118° C y un peso molecular medio de 856. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se incorporan 10 partes de regulador de poros y 150 partes de triclorofluorometano. Para el espumado se mezcla con el componente resinoso, en el transcurso de 45 segundos y a 25° C, en calidad de endurecedor, una solución a base de 6 partes de BF₃ x o-cloranilina, 18 partes de ácido fosforoso y 12 partes de éster etílico de ácido polifosfórico, y la mezcla obtenida se vierte en un molde de un tamaño de 30 x 30 x 38. El tiempo de subida es de 3 minutos. Al cabo de otros 3 minutos, la espuma ya no se pega. Se obtiene un bloque de plástico celular de poros finos, libre de agrietamiento y encogimiento, con una densidad de 30,5 g/l. La resistencia a la presión del cuerpo plástico celular asciende a 2,4 kp/cm², las células cerradas a 90 %, la estabilidad de forma frente al calor a 128° C, y la conductibilidad térmica a 0,016 (en kcal/m.h.grado a 20° C).

500 Ejemplo 14°

Si se procede como en el ejemplo 13°, pero empleando únicamente 80 partes de triclorofluorometano, entonces se obtiene al cabo de un tiempo de mezcla de 35 segundos, un tiempo de subida de 2 minutos y otro minuto más, un bloque de espuma que no se pega, con una densidad de 55 g/l, una re-



510 sistencia a la presión de $5,3 \text{ kp/cm}^2$, células cerradas en un 85 %, una estabilidad de forma al calor de 113° C , una conductibilidad térmica de 0,019, una resistencia a la flexión de $5,5 \text{ kp/cm}^2$, una resistencia al impacto de $0,36 \text{ kp/cm}^2$ y una resistencia a la cortadura de $3,3 \text{ kp/cm}^2$.

Ejemplo 15º

515 En 900 partes de resina epoxídica se disuelven 150 partes de novolaca de cresol, calentando, y se agregan 50 partes de ϵ -caprolactona. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se incorporan agitando 10 partes de regulador de -
520 poros y 220 partes de triclorofluorometano. Como endurecedor se emplean 7 partes de BF_3 x o-cloranilina, 21 partes de ácido fosforoso y 14 partes de éster etílico de ácido polifosfórico. El tiempo de mezcla del componente resinoso y el endurecedor asciende a 30 segundos, el tiempo de subida a 6 minutos, y al cabo de otros 6 minutos la superficie del bloque de espuma ya no se pega. Se obtiene un bloque de espuma de poros finos, exento de grietas, no encogido y resistente a la abrasión, con una densidad de 23 g/l. La resistencia a la presión asciende a $1,64 \text{ kp/cm}^2$, las células están cerradas en un 83 % y la
525 estabilidad de forma frente al calor es de 111° C .

Ejemplo 16º

530 Se emplea la mezcla de resina del ejemplo 15º, pero agregándose únicamente 5 partes de triclorofluorometano. Como solución endurecedora se emplean 5 partes de BF_3 x o-clorani-



lina, 15 partes de ácido fosforoso y 10 partes de éster etí-
lico de ácido polifosfórico. Tiempo de mezcla: 50 segundos;
tiempo de subida: 70 segundos. Al cabo de otros 30 segundos
el cuerpo plástico celular ya no se pega. Se obtiene un blo-
535 que de espuma duro de poros finos, exento de agrietamiento y
de encogimiento, con una densidad de 172 g/l. La resistencia
a la presión es superior a 25 kp/cm², y las células están ce-
rradas en un 70 %.

Ejemplo 17^o

540 4000 partes de resina epoxídica, 750 partes de no-
volaca de cresol y 250 partes de ϵ -caprolactona, se mezclan
calentándose. Como endurecedor se utilizan 25 partes de -
BF₃ x o-cloranilina y 125 partes de ácido fosforoso/éster -
etílico de ácido polifosfórico (relación de mezcla: 60/40).
545 El tiempo de mezcla de la mezcla resina/freón con la solución
endurecedora a 25^o C, es de 55 segundos. La mezcla a espumar
se vierte en un molde de un tamaño de 60 x 50 x 46 cm. El tiem-
po de subida es de 7 minutos. Al cabo de 9 minutos, el bloque
de espuma ya no se pega en su superficie. Se obtiene un cuer-
550 po plástico celular de células finas, exento de grietas y sin
encoger, duro, resistente a la abrasión y tenaz, con una den-
sidad de 26 g/l. La resistencia a la presión asciende a 2,36
kp/cm², la estabilidad de forma frente al calor a 100^o C, y -
los poros están cerrados en un 80 %.

555 Las mediciones fueron realizadas conforme a las nor



mas DIN siguientes:

	Resistencia a la presión:	53421
	Resistencia a la flexión:	53423
	Resistencia al impacto:	53453
560	Resistencia a la cortadura:	53422
	Conductibilidad térmica:	52612
	Estabilidad de forma frente al calor, según Martens:	53424
	Estructura celular, conforme a Remington-Pariser.	

565 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 13 de mayo de 1968 con el número F 17 70 400.6 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

570

R E I V I N D I C A C I O N E S
= = = = =

1).- Un procedimiento para la obtención de plásticos celulares mediante el endurecimiento de compuestos epoxídicos con más de un grupo epóxido en la molécula, en presencia de fermentos líquidos y, eventualmente, de reguladores de poros, -
575 caracterizado porque como endurecedores se emplean mezclas - de ácido fosforoso con ácidos Lewis, eventualmente en presencia de disolventes inertes, diluentes reactivos y comonomeros, o bien mezclas de las sustancias citadas anteriormente.

2).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), -
580 caracterizado porque como endurecedor se emplea una mezcla de



ácido fosforoso y un compuesto complejo de fluoruro de boro.

- 585 3).- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque el endurecimiento se lleva a cabo en presencia de compuestos fosfóricos que contienen grupos - POH y/o POP.
- 4).- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) - 3), caracterizado porque el endurecimiento se lleva a cabo en presencia de lactonas y/o éteres cíclicos copolimerizables.
- 590 5).- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) - 4), caracterizado porque el endurecimiento se lleva a cabo en presencia de una novolaca.
- 595 6).- Un procedimiento para la obtención de plásticos celulares de resina epoxídica, caracterizado porque han sido endurecidos bajo la acción de una mezcla de ácidos fosforoso con ácidos Lewis.
- 7).- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PLÁSTICOS CELULARES A BASE DE RESINAS EPOXIDICAS".

Esta memoria consta de veinticinco hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 10 de mayo de 1969

bo