



377390

377390

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

COMISIÓN NACIONAL DE PATENTES

CLASE C.08

SUBCLASE G

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en Mainzer Landstrasse 195-217, 6000 Frankfurt am Main 1 (Alemania); por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES ESPUMADOS RESISTENTES A LA COMPRESION, MUY ESTABLES FRENTE AL CALOR, A BASE DE MEZCLAS DE MASAS BITUMINDSAS Y RESINAS FENÓLICAS".

=====

5 En la técnica se necesitan en grado creciente para el aislamiento del calor y del frío, así como para el blindaje acústico, espumas sólidas, es decir materiales con estructura celular y densidad aparente baja. Las exigencias, que se plantean para estos productos, son de diferente índole y se ajustan a la finalidad de utilización. En general, se busca una capacidad de aislamiento lo más grande que sea posible junto con una buena estabilidad mecánica, elevada resistencia a la compresión, elevada estabilidad dimensional, buena estabilidad frente al calor, así como baja ab-

BAD ORIGINAL

377390



sorción de vapor de agua y pequeña permeabilidad al vapor.

5 Los materiales espumados con baja densidad aparente que se encuentran hasta ahora en el comercio son preparados en general a partir de resinas sintéticas, tales como poliestireno, poliuretano, resinas epoxídicas, siliconas y resinas fenólicas. Tienen, parcialmente, excelentes propiedades, pero naturalmente son relativamente caros. En los materiales espumados más baratos de este grupo dejan también bastante que desear la estabilidad térmica así como la capacidad de resistencia mecánica.

10 No se han acreditado materiales espumados a base de masas bituminosas, por ejemplo a base de pez de alquitrán de hulla o betún. A causa de las propiedades plásticas de las materias primas no muestran, a partir de una determinada temperatura, ninguna estabilidad dimensional suficiente, y además son en general relativamente frágiles.

15 De acuerdo con una propuesta anterior de la firma solicitante, para la preparación de materiales espumados se espuman y endurecen al mismo tiempo mezclas de masas bituminosas y novolacas a temperaturas de 150 hasta 210°C, con una viscosidad de 50 hasta 20 5000 cP y en ausencia de ácidos libres. Con este proceder se obtienen materiales espumados de precio favorable y no obstante resistentes a la compresión, dimensionalmente estables y estables frente al calor y a los productos químicos. No obstante, es desventajoso en este procedimiento el hecho de que para cumplir las 25 condiciones para el proceso de espumado y endurecimiento - viscosidad de 50 hasta 5000 cP a 150 hasta 210°C y ausencia de ácidos libres - se deben añadir a la mezcla de masa bituminosa y novolaca

377390



bases de alquitrán de punto de ebullición de 160 hasta 190°C o se debe someter a la mezcla a un tratamiento térmico previo a 280 hasta 350°C sin adición, o a un tratamiento previo a 150 hasta 160°C con adición de aproximadamente 0,2 hasta 0,3 partes de hexametilentetramina por cada 100 partes de mezcla.

Por consiguiente, corresponde al invento la misión de producir materiales espumados de precio favorable, resistentes a la compresión y estables frente al calor y a los productos químicos, a base de masas bituminosas y resinas fenolicas sin la necesidad - que carga al procedimiento técnica- y económicamente - de productos químicos adicionales o de un tratamiento térmico previo de la mezcla a espumar.

La misión se resuelve de acuerdo con el invento sometiéndose a mezclas de masas bituminosas, fenoles, y hexametilentetramina, en presencia de un catalizador alcalino, por ejemplo de NaOH sólido, a una reacción de condensación a 140 hasta 200°C durante aproximadamente 4 horas y espumando y endureciendo totalmente las mezclas obtenidas de masas bituminosas y resinas de fenol-formaldehido, con adición de un agente de expansión, preferiblemente de hexametilentetramina, en una caja a presión.

La propuesta del invento tiene además la ventaja de que las resinas fenólicas necesarias no deben ser empleadas como novolacas ya preparadas en estado acabado, siempre relativamente caras, sino que se forman en el transcurso del procedimiento por condensación, eventualmente a partir de materiales de partida baratos, tales como fracciones fenólicas menos apropiadas para otros fines.

De acuerdo con una forma de realización preferida del

377390



1970

invento, el procedimiento se lleva a cabo realizando la reacción de condensación en primer lugar solo en presencia de una parte de la cantidad prevista de masa bituminosa, preferiblemente en presencia de 25 hasta 65% de masa bituminosa, calculado con relación a la cantidad de los fenoles, añadiendo después el resto de masa bituminosa al producto de condensación, y finalmente espumando y endureciendo totalmente la mezcla global. Con este proceder las resistencias a la compresión de los cuerpos espumados resultantes se hacen claramente mejores.

Desde luego, a partir de la memoria de patente francesa 867.705 es conocido mejorar alquitranes, especialmente en el aspecto de la técnica de pinturas, haciendo condensarse los fenoles allí presentes, eventualmente también después de enriquecer con fenoles añadidos, en presencia de catalizadores ácidos o alcalinos, con aldehidos, especialmente con formaldehido, y también con hexametilentetramina, para formar resinas fenólicas. La propuesta conocida no publica por lo tanto nada de que por espumado de las mezclas de alquitrán y resina fenólica con agentes de propulsión y endurecimiento total de las espumas se pueda llegar a materiales espumados excelentemente utilizables.

El proceso de espumado y de endurecimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 165 hasta 180°C.

En calidad de masas bituminosas utilizadas según el invento, se utilizan asfalto natural, betunes de petróleo o preferiblemente alquitranes de hulla, alquitranes de lignito o alquitranes de madera, o de modo especialmente preferido, peces de alqui-

377390



trán de hulla, peces de alquitrán de lignito, peces de madera o betunes de petróleo ricos en compuestos aromáticos, o mezclas de estas masas bituminosas en cantidades de 50 hasta 70 %, preferiblemente de 55 hasta 65%, calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y fenoles. De acuerdo con el invento se utilizan peces con puntos de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 30 hasta 120°C, preferiblemente peces de alquitrán de hulla con puntos de reblandecimiento de 60 hasta 80°C.

En calidad de fenoles, que se deben emplear en la etapa de condensación del procedimiento de acuerdo con el invento, se utilizan tanto fenol puro como también mezclas de fenol y/o cresoles y/o xilenoles, tanto de calidad pura como de calidad técnica.

Las mezclas a espumar pueden ser mezcladas con materiales de carga, tales como talco, amianto, negro de humo o similares, o pueden ser modificadas con polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o sustancias similares.

Se ha mostrado que con el proceder de acuerdo con el invento se obtienen materiales espumados con buenas propiedades de aislamiento, buena capacidad de resistencia mecánica, así como una estabilidad extraordinariamente elevada a temperaturas hasta por encima de 300°C y buena estabilidad química. Los materiales espumados producidos no son inflamables.

En la expansión sin presión resultan de acuerdo con el invento materiales espumados con poros ampliamente abiertos, y al trabajar bajo presión, es decir en recipiente cerrado, resultan materiales espumados con poros predominantemente cerrados.

La producción de materiales espumados sólidos a partir

377390



de mezclas de masas bituminosas y resinas sintéticas termoplásticas ya es conocida (véase memoria de patente francesa 1.065.257), pero los materiales espumados que se pueden obtener de esta manera muestran, naturalmente, solo estabilidades frente al calor muy limitadas. En la memoria de patente francesa 1.065.257 (página 2, columna derecha, líneas 2 a 3) se encuentra también una corta indicación general al hecho de que en el sentido de esta propuesta conocida, se podrían utilizar, en lugar de las resinas sintéticas termoplásticas de por sí reivindicadas, también resinas termoendurecibles. Sin embargo, en comparación con el proceder técnicamente sencillo de acuerdo con el invento, el procedimiento conocido se muestra como indudablemente molesto.

De acuerdo con la memoria de patente francesa 1.065.257, las masas bituminosas y - caso de que sea necesario - la resina son molidas y en estado sólido, después de añadir un agente de plastificación y un espumante, son mezcladas para formar una pasta, que es colada en moldes y, por tratamiento térmico bajo presión así como por subsiguiente enfriamiento, es convertida en un producto el cual, a causa de su plasticidad a temperatura elevada, puede ser expandido por calentamiento lento y cuidadoso por un largo espacio de tiempo. La expansión se produce al dilatar lentamente a la masa que se reblandece el gas que se libera desde el agente espumante en el calentamiento. El proceso de espumado es extraordinariamente largo y exige algunos días.

De acuerdo con la propuesta del invento, por el contrario, el mezclado de masa bituminosa, fenoles y hexametilentetramina tiene lugar en estado líquido. Luego, sigue un proceso de conden-

377390



sación en calor durante aproximadamente 4 horas. El proceso de endurecimiento transcurre paralelamente con el subsiguiente espumado, de modo que después de terminar el proceso de expansión está presente un producto con propiedades químicas y físicas enteramente diferentes que antes del proceso, y desde luego las propiedades son sorprendentemente mucho más favorables que lo que hubiera podido esperar el técnico en la materia para una combinación de los componentes de mezcla - tomando en consideración las propiedades conocidas de espuma de resina sintética y de materiales espumados a base de masas bituminosas -. En Product Engineering, 21 de Junio de 1965, página 59 hasta 68 (artículo "How to evaluate the Rigid plastic foams" de H. Gerstin) se hace referencia en la página 60 (columna central, líneas 2 hasta 6) a la extremada fragilidad, a la baja resistencia a la compresión y a la tendencia de las espumas de resinas fenólicas a corroer metales. Aunque por lo tanto también en la memoria de patente francesa 1.065.257 se encuentre la referencia general a la preparación de materiales espumados a base de masas bituminosas y resinas termoendurecibles, la cita bibliográfica en Product Engineering muestra, sin embargo, que no solo no resultaba evidente para el técnico en la materia emplear una resina fenólica en calidad de resina termoendurecible, sino que precisamente por el contrario las resinas fenólicas estaban claramente contraindicadas para este fin.

El hecho de que no se han acreditado de ningún modo materiales espumados a base de masas bituminosas, ya se indicó precedentemente.

Por el contrario, los materiales espumados preparados

377390



de acuerdo con el invento no muestran la más mínima fragilidad, son resistentes a la compresión y no atacan los metales, dado que no contienen ningún tipo de ácidos libres. También es sorprendente el hecho de que los materiales espumados de acuerdo con el invento no son inferiores de ninguna manera en la estabilidad frente al calor con relación a la espuma de resina fenólica, dado que, según es conocido, los materiales espumados a base de masas bituminosas muestran solo una estabilidad frente al calor extraordinariamente baja.

Las ventajas decisivas del procedimiento de acuerdo con el invento consisten especialmente en la modificación química de las propiedades de la mezcla empleada para el espumado a base de masa bituminosa y resina fenólica, así como en el proceso de expansión extraordinariamente sencillo en cuanto a la técnica de procedimiento y que exige solo corto tiempo (pocos minutos).

Los siguientes ejemplos explican algunas formas de realización preferidas del invento (las partes indicadas son partes en peso).

Ejemplo 1.- 120 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 80°C KS) y 80 partes de fenol (punto de reblandecimiento 40°C KS) son fundidas en un recipiente abierto y son bien mezcladas con un mecanismo agitador mecánico. A aproximadamente 100°C se añaden a esta mezcla 9,6 partes de hexametilentetramina y 1,6 partes de NaOH sólido. La mezcla es calentada bajo agitación adicional hasta aproximadamente 140°C. La temperatura sube por reacción exotérmica hasta aproximadamente 160°C. Después de ir decreciendo la reacción exotérmica, la mezcla es calentada

377390



adicionalmente hasta 180°C, después es dejada enfriarse hasta 170°C y es espumada en cajas de presión con 6% de hexametilentetramina.

La espuma de pez obtenida tiene las siguientes propiedades:

Densidad aparente. 190 kg/m³
 Resistencia a la compresión. 10 kg/cm²
 Poros finos y uniformes.

Ejemplo 2.- 100 partes de fenol (punto de reblandecimiento 40°C KS) son fundidas en un recipiente abierto con 60 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 69°C KS) y 40 partes de betún 95/15 y son mezcladas íntimamente con un mecanismo agitador. A aproximadamente 100°C se añaden a esta mezcla 12 partes de hexametilentetramina y 2 partes de NaOH sólido. La mezcla preparada previamente de esta manera sigue siendo calentada a aproximadamente 140°C bajo agitación adicional. Por reacción exotérmica, la temperatura sube hasta aproximadamente 160°C. Después de ir decreciendo la reacción exotérmica, se sigue calentando a 180°C y se espuma en la caja de presión a la misma temperatura con 6% de hexametilentetramina (punto de reblandecimiento de la mezcla 73°C KS).

El material espumado obtenido tiene una densidad aparente de 200 kg/m³. La estructura tiene un conjunto de poros uniformes y finos.

Ejemplo 3.- 70 partes de fenol (punto de reblandecimiento 40°C KS) son calentadas a 100°C con 130 partes de pez de alquitrán de lignito (punto de reblandecimiento 59°C KS) y son mezcladas

377390



con 15 partes de hexametilentetramina y 2,6 partes de NaOH sólido. Bajo agitación, se sigue calentando^a aproximadamente 140°C. Por reacción exotérmica la temperatura aumenta hasta aproximadamente 160°C. Después de ir decreciendo la reacción exotérmica, se sigue calentando a 185°C bajo agitación adicional, se deja enfriar a 170°C, y se espuma en la caja de presión con 6% de hexametilentetramina.

La espuma de pez así obtenida tiene una densidad aparente de 185 kg/m³ y un conjunto de poros uniformes y de finura media.

Ejemplo 4.- 60 partes de fenol (punto de reblandecimiento 40°C KS) son alimentados junto con 36 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 70°C KS) en un recipiente cerrado, susceptible de ser calentado y provisto con un mecanismo de agitación. A aproximadamente 100°C se añaden 7,8 partes de hexametilentetramina y 1,2 partes de NaOH sólido, y la mezcla es calentada a 140°C mediante un serpentín de calentamiento con vapor que se encuentra en el recipiente. Al iniciarse la reacción exotérmica se hace cesar la calefacción, y después de ir decreciendo la reacción, se pone de nuevo en marcha a aproximadamente 168°C. Después de 1 3/4 horas se alcanza una temperatura final de 193°C. Esta temperatura es mantenida hasta que se ha alcanzado un tiempo de condensación total de 3 horas y 50 minutos (punto de reblandecimiento de la mezcla de pez-resina fenólica: 53,5°C KS). El condensado así obtenido es dejado reposar en un recipiente previamente dispuesto y es reunido con la cantidad restante de pez (54 partes). (La cantidad de pez restante puede ser añadida fría o, también, cuando ésto es más adecuado para las condiciones de funcionamiento, a una temperatura de por ejemplo 300°C).

377390



A continuación, se espuma a 168°C en la caja de presión con 5% de hexametilentetramina.

La espuma de pez así obtenida tiene las siguientes propiedades:

5	Densidad aparente:	200 kg/m ³
	Resistencia a la compresión:	28,5 kg/cm ²
	Poros	finos y uniformes
	Resistencia a la abrasión	buena

10 Ejemplo 5.- 60 partes de fenol (punto de reblandecimiento 40°C KS) son alimentadas junto con 18 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 67°C KS) en un recipiente cerrado, susceptible de ser calentado y provisto con un mecanismo de agitación. A aproximadamente 100°C, se añaden 7,8 partes de hexametilentetramina y 1,2 partes de NaOH sólido, y la mezcla es calentada a 143°C mediante un serpentín de calefacción con vapor que se encuentra en el recipiente. Al iniciarse la reacción exotérmica se hace cesar la calefacción, y después de terminar la reacción a 175°C se pone en marcha de nuevo, hasta que se ha alcanzado, después de una duración de condensación total de aproximadamente 4 horas, una temperatura final de 187°C.

(Punto de reblandecimiento de la mezcla de pez y resina fenólica: 47,5°C KS).

25 El condensado obtenido es dejado en reposo y es reunido, tal como en el Ejemplo 4, con la cantidad restante de pez (72 partes).

El espumado de la mezcla de pez y resina fenólica se lleva a cabo de igual modo que en el Ejemplo 4. La espuma de pez obtenida

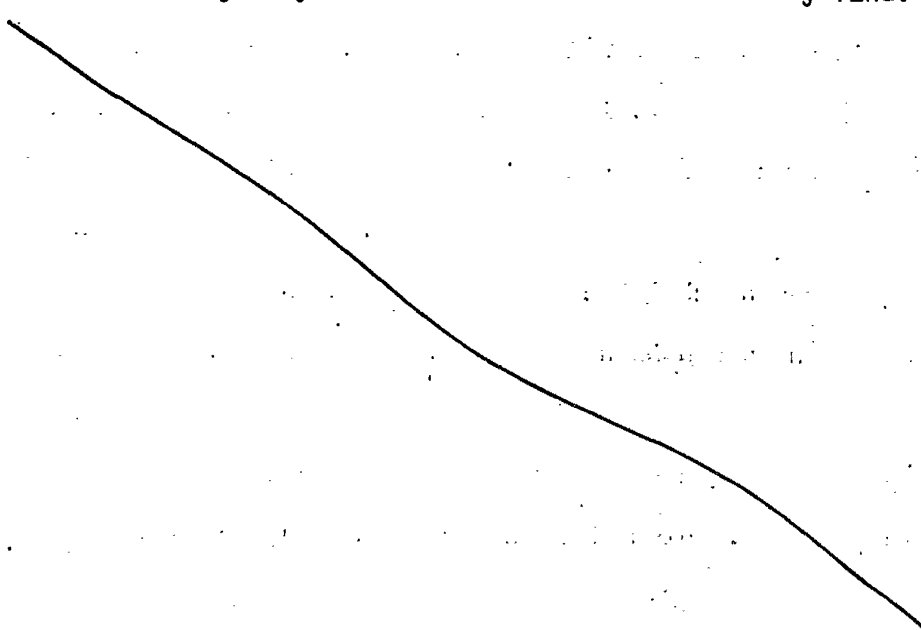


377390

nida se corresponde en sus propiedades con la preparada de acuerdo con el Ejemplo 4.

Ejemplo 6.- A 80 partes de una mezcla técnica de fenol, ortocresol, meta/para-cresol y xilenoles y 48 partes de pez de alquitrán de hulla (punto de reblandecimiento 70°C KS) se añaden bajo intensa agitación a aproximadamente 100°C, 9,6 partes de hexametilentetramina y 1,6 partes de NaOH sólido. La mezcla es calentada a 140°C bajo agitación adicional. La reacción exotérmica que se inicia a esta temperatura eleva la temperatura hasta aproximadamente 165°C. Después de ir decreciendo la reacción exotérmica se sigue calentando a 190°C y se mantiene durante 10 minutos esta temperatura. El condensado así obtenido es reunido después de esto con la cantidad restante de pez, de 72 partes. (Punto de reblandecimiento de la mezcla de pez y resina fenólica: 83,5°C KS). Después, se deja enfriar a 165°C y se espuma en la caja de presión con 6% de hexametilentetramina.

La espuma de pez así obtenida tiene una densidad aparente de 180 kg/m³ y tiene una estructura uniforme y fina.



377390



--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5 1. Procedimiento para la producción de materiales espumados resis-
tentes a la compresión, muy estables frente al calor, a base de
mezclas de masas bituminosas y resinas fenólicas, preparadas ha-
ciendo reaccionar mezclas de masas bituminosas, fenoles y aldehi-
dos o sustancias que desprenden aldehído en presencia de catali-
zadores, caracterizado porque se someten mezclas de masas bitumi-
nosas, fenoles y hexametilentetramina en presencia de un catali-
zador alcalino, a una reacción de condensación a 140 hasta 200°C
10 durante aproximadamente 4 horas, y se espuman y endurecen total-
mente las mezclas obtenidas a base de masas bituminosas y resinas
de fenol-formaldehído, con adición de un agente de expansión, pre-
feriblemente de hexametilentetramina, en cajas de presión.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque
se realiza la reacción de condensación en primer lugar solo en
presencia de una parte de la cantidad prevista de masa bituminosa,
preferiblemente en presencia de 25 hasta 65 % de masa bituminosa,
calculado con relación a la cantidad de los fenoles, y después se
añade al producto de condensación el resto de masa bituminosa, y
20 finalmente se espuma y endurece totalmente la mezcla total.

3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracteri-
zado porque se espuma y endurece totalmente, de modo preferible,
a temperaturas de 165 hasta 180°C.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracteri-

377390



zado porque en calidad de masas bituminosas se utilizan asfalto natural, betunes de petróleo o preferiblemente alquitranes de hulla, alquitranes de lignito o alquitranes de madera o, de modo especialmente preferido, peces de alquitrán de hulla, peces de alquitrán de lignito, peces de madera o betunes de petróleo ricos en compuestos aromáticos, o mezclas de estas masas bituminosas, en cantidades de 50 hasta 70%, preferiblemente de 55 hasta 65%, calculado con relación a la mezcla de masa bituminosa y fenoles.

5

5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan peces con puntos de reblandecimiento de acuerdo con Krämer-Sarnow de 30 hasta 120°C, preferiblemente pez de alquitrán de hulla con puntos de reblandecimiento de 60 hasta 80°C.

10

6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de fenoles se utilizan tanto fenol puro como también mezclas de fenol y/o de cresoles y/o de xilenoles tanto de calidad técnica como pura.

15

7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en las mezclas a espumar se incorporan materiales de carga tales como talco, negro de humo, amianto o similares y/o agentes modificadores tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno o sustancias similares.

20

8. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES ESPUMADOS RESISTENTES A LA COMPRESION, MUY ESTABLES FRENTE AL CALOR, A BASE DE MEZCLAS DE MASAS BITUMINOSAS Y RESINAS FENÓLICAS.

25

377390



Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, **11 MAR. 1970**

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P.P.