

14 SEP 1972

40 6677

40 6677

memoria descriptiva

Int. Cl.: C 0 8 F

CLASE DE REGISTRO Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Koninklijke Emballage Industrie Van Leer N.V.
- sociedad holandesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Amstelveen (Holanda).

OBJETO " Procedimiento para preparar espumas de polifurano. "

INVENTORES Hans - Ole LARSEN; - danés -
Sven BARFOED; - danés -, y
John Arthur Gooch GENT; - inglés -

PRIORIDAD Solicitud patente británica 43033/71 del 15 de septiembre de 1971.

406677



14 SET 1972

- 1 -

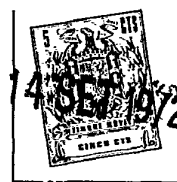
1 El presente invento se refiere a un procedimiento -
para preparar espumas de polifurano polimerizando, alternati-
vamente copolimerizando furfuril alcohol, si se desea en com-
binación con prepolímeros, alternativamente prepolímeros de
5 furfuril alcohol en presencia de un fuerte compuesto ácido es-
tando en condición líquida.

De la patente de EE.UU. Nº 3.390.107 (Tashlick) ya
es conocido preparar espumas de resinas de furfuril alcohol
conteniendo pequeñas cantidades de monómero de furfuril alco-
10 hol. De acuerdo con dicho procedimiento se preparan resinas -
de furano rígidas, celulares, expansionadas, haciendo expan-
sionarse una resina líquida de furano, preformada, en presen-
cia de un catalizador ácido y un agente hinchador. El agente
hinchador y el catalizador ácido se dispersan uniformemente -
15 en una resina de furano y después se deja que sea exotérmica
la composición. Las resinas usadas son, entre otras, aquellas
preparadas de la sola condensación de furfuril alcohol y fur-
fural y resinas de furfuril alcohol y formaldehído. La visco-
sidad media de dichas resinas es 5.000 a 10.000 cps a 23°C. -
20 Un ácido o. fosfórico puede ser usado como el catalizador áci-
do. Los materiales celulares preparados son generalmente de -
una estructura de celda parcialmente abierta. Dependiendo de
las condiciones específicas de procedimiento empleadas, se -
obtiene material celular, teniendo un peso específico de - -
25 0,016-0,56. Dichos productos conocidos muestran característi-
cas, que son indeseables para muchas aplicaciones. tales como:

1. Las espumas arden fácilmente a temperaturas de -
400-500°C.

30

406677



1 2. Las espumas forman a peso específico económico -
una barrera contra llamas en progreso solamente durante breve
tiempo.

5 3. Se requiere una cura posterior al estado libre -
de adherencia.

4. Las espumas muestran un elevado tanto por ciento
de células abiertas con todas sus consecuencias para absorción
y valores de permeación y aislamiento.

10 5. Las espumas se preparan predominantemente de pre-
polímeros comprendiendo una etapa adicional complicada de pro-
cedimiento.

15 Además, de la patente de EE.UU. Nº 3.567.662 se co-
noce un método para preparar un producto de furano mezclando
furfuril alcohol con un disolvente anticongelante (metanol, -
20 etanol, tolueno o butilalcohol secundario), añadiendo un sur-
factante a dicha mezcla y subsiguientemente mezclando rápida-
mente dicha mezcla con un catalizador del tipo Friedel Crafts.
Ocurren instantáneas expansión y cura. La densidad de los pro-
ductos espumados obtenidos importa de 48 a 167 Kg/m³. Debido
25 a la presencia de un alcohol no reactivo (o no reaccionado) -
en el furfuril alcohol, que conduce a colapso de célula duran-
te la elevación y la cura, resulta pobre la calidad de las es-
pumas, particularmente si se preparan a temperatura ambiente.
Además, debido al hecho de que la adición y distribución de -
30 los catalizadores ácidos fuertes es muy difícil, apenas puede
evitarse que se formen terrones duros en la espuma.

Ahora se ha encontrado que pueden evitarse dichas -
características indeseables y que puede obtenerse un material
de espuma, que tiene adicionalmente varias propiedades muy de

406677

14 SET 1972



- 3 -

1 seables, polimerizando, alternativamente copolimerizando fur-
furul alcohol en una etapa, si se desea en combinación con pre-
polímeros, alternativamente prepolímeros de furfural alco-
5 hol, a condición de que por lo menos 50% de los grupos hidro-
xi, presentes en el furfural alcohol de mezcla de prepolímero
procedan de alcohol de furfurilo libre, mientras que la rea-
cción se efectúa en presencia de un compuesto ácido o mezcla
de compuestos ácidos teniendo un valor de pKa en agua de 1 a
10 4, preferentemente distribuido uniformemente en mono- ó po-
lialcoholes incluyendo poliéterpolialcoholes, que no se poli-
mericen en presencia del compuesto ácido usado, alternativa-
mente un compuesto ácido o una mezcla de compuestos ácidos te-
niendo un valor pKa de menos de 1, distribuidos uniformemente
15 en dichos mono- ó polialcoholes. El furfural alcohol usado, -
preferentemente contiene no más de 5% de peso de agua. Peque-
ñas cantidades de impurezas pueden estar presentes. General-
mente, la calidad comercialmente disponible puede ser usada.
Otros componentes que se copolimerizarán con el furfural alco-
20 hol bajo las condiciones de la formación de espuma, pueden es-
tar presentes. Son ejemplos de tales componentes, furfurilo y
formaldehído. También pueden usarse los prepolímeros y/o pre-
copolímeros conocidos de furfural alcohol, pero es una carac-
terística esencial del invento que por lo menos 50% de los -
25 grupos hidroxí, presentes en el mezclado de prepolímero de -
furfural alcohol tengan su origen en furfural alcohol libre.

Preferentemente se usa un material de partida, en -
que por lo menos 75% de los grupos hidroxí presentes en la -
mezcla de prepolímero de furfural alcohol, proceden de furfu-
30 ril alcohol libre. El tanto por ciento de grupos hidroxí se -

14 SET 1972



406677

1 calcula de la determinación de grupos de hidroxilo por métodos conocidos tales como ASTM Nº D 1638. El término de mezcla de prepolímero de furfuril alcohol en este contexto debe entenderse como incluyendo sólo furfuril alcohol. Las mezclas
5 conteniendo furfuril alcohol, usadas en el presente invento, tienen preferentemente una viscosidad de menos de 600 cp a 25°C. Se prefieren particularmente mezclas teniendo una viscosidad de menos de 550 cp.

10 El valor pKa de los compuestos ácidos usados, es preferentemente menos de 2,5.

15 Son ejemplos típicos de compuestos ácidos apropiados, ácido fórmico (pKa = 3,74), ácido ortofosfórico (pKa = 2,12), ácido polifosfórico (pKa = 0,85) y ácido clorhídrico (pKa = -7). Generalmente se usa un oxi-ácido de fósforo en combinación con otro ácido, tal como ácido sulfúrico o ácido p-tolueno sulfónico, pero puede usarse un oxi-ácido de fósforo como único catalizador ácido.

20 Preferentemente el compuesto ácido se usa en combinación con un alcohol o un hidroxí aldehído como glucosa. Son alcoholes preferidos, 1,4-butanodiol y propan-2-ol. Otros alcoholes preferidos son los poliglicoles.

25 Las espumas conocidas generalmente tienen que ser curadas posteriormente a temperaturas elevadas y el conseguir espumas estables de baja densidad requiere una mezcla de reacción de alta viscosidad inicial. Sorprendentemente, se ha encontrado que con el presente invento pueden hacerse espumas uniformes estables de densidad ultra-baja, directamente de furfuril alcohol o mezclas de prepolímero de furfuril al-

30

406677

14 SEP 1972



- 5 -

1 cohol de baja viscosidad usando proporciones bastante grandes de compuestos ácidos, distribuidos uniformemente en un alcohol, que no necesitan una cura posterior.

5 Las espumas conocidas son preparadas usando un líquido volátil, tal como Freon 113, como un agente hinchador, siendo la densidad de aquellas espumas obtenidas, directamente dependiente de la cantidad de agente hinchador usado.

10 En contraste, tales agentes hinchadores no son esenciales en la preparación de espumas de acuerdo con el invento, pero pueden usarse.

15 Sorprendentemente, la densidad de espumas preparadas en presencia de un agente hinchador no difieren esencialmente de aquellas preparadas en ausencia de tales agentes hinchadores. La única diferencia observada es que generalmente las células de las espumas preparadas con tales agentes hinchadores son menores que cuando está ausente tal agente hinchador. La adición de formaldehído o una mezcla formaldehído en el mismo lugar, se ha hallado que da por resultado el rebajar la densidad de la espuma, posiblemente actuando como un agente hinchador o un agente estabilizador de espuma. Una fuente preferida de formaldehído es paraformaldehído.

20 Espumas con excelentes características de no inflamabilidad, según se determinan por el ensayo de horno de mufla y el ensayo de antorcha de propano, descritos posteriormente, se prefieren y pueden prepararse de un material de partida, -
25 conteniendo una mezcla de monómero de furfúril alcohol y 5-6% de un oxi-ácido de fósforo, preferentemente ácido fosfórico, calculado sobre el peso total del prepolímero y furfúril alco

30

406677

14 SET 1974

- 6 -

1 hol usado, en que por lo menos 50% de los grupos hidroxí pre-
sentes en la mezcla proceden de furfuril alcohol libre. Si se
prepara una espuma de furano desde resinas de furfuril alco-
5 hol conteniendo un pequeño tanto por ciento de furfuril alco-
hol, de modo que menos de 50% de los grupos hidroxí, presen-
tes en la mezcla, procedan de furfuril alcohol libre, aún una
cantidad muy alta de ácido fosfórico, por ejemplo, 15% de pe-
so, no producirá una espuma que pase por los arriba menciona-
dos ensayos de inflamabilidad.

10 Sin embargo, si la resina contiene mayores cantida-
des de furfuril alcohol, menores cantidades de ácido fosfóri-
co, por ejemplo 4-5% de peso, serán suficientes para producir
una espuma que apruebe los arriba mencionados ensayos.

15 Pueden usarse en los materiales de partida cantida-
des bastante grandes de rellenos sólidos sin efectos ad-
versos en el proceso de espumación y sobre la estabilidad de -
la espuma. Particularmente pueden mejorarse en una extensión
notable de las propiedades incombustibles. Por ejemplo, puede ha-
20 cerse una espuma conteniendo 30% de caolina, que no se quema-
rá en absoluto en el ensayo de antorcha de propano, a causa -
de un esqueleto (cerámico) inorgánico que se pone incandescent
te al blanco en la llama pero permanece estable. Al enfriarse
el esqueleto se convertirá en un polvo blanco. Otros rellena-
25 dores útiles a este respecto son vermiculita y algunos tipos
de arcilla. Puede obtenerse una espuma ferromagnética por el
uso de un óxido de hierro negro como relleno. Otro relleno -
preferido es monohidrato de sulfato de magnesio.

30 Surfactantes, tales como por ejemplo siliconas, usa-

406677



1 das en la preparaci3n de espumas de poliuretano, pueden incor-
porarse en la mezcla de partida como agentes de control de c3-
lula. Generalmente la reacci3n se efectúa a temperatura ambien-
te, pero puede realizarse tambi3n a temperaturas aumentadas.

5 Las espumas preparadas de acuerdo con el presente -
invento, tienen varias características atractivas. No sólo -
son químicamente inertes (pueden resistir a fuertes ácidos y
álcalis), sino que tambi3n se preparan a partir de primeras -
materias baratas y fáclilmente obtenibles, en un procedimiento
10 de una etapa. Otras características deseables que se consi- -
guen son:

- resistencia a la llama y a alta temperatura, supe-
rior a las conocidas en la técnica;
- buenos valores de aislamiento térmico;
- 15 - más alto tanto por ciento de células cerradas que
las presentes en las espumas de furano conocidas;
- peso específico ultrabajo llegando a 0,002;
- tiempos de crema y de subida que pueden controlar
se dentro de límites muy amplios. Es posible una
subida instantánea de una manera controlada;
- 20 - puede formarse una sucesi3n de lotes, uno encima
de otro con buena trabazi3n;;
- tiempos muy breves para alcanzar el estado libre
de adherencia en comparaci3n con los citados en -
25 la técnica anterior;
- estado plenamente curado sin tratamiento de calor
de cura posterior.

30 Las espumas, preparadas de acuerdo con el presente

406677



- 8 -

1 invento, sin limitarse a ellos, pueden usarse en todos aque-
llos casos en que se necesite aislamiento térmico y/o acústi-
co; protección antifuego y/o contención de fuego y/o elimina-
ción de fuego; para fines de embalaje; y en general, donde -
5 las características de la espuma tengan que ponerse a prueba.

El invento será ilustrado ahora a título de ejem-
plos, con el fin de hacerle comprensible para los expertos -
en la técnica. Estos ejemplos no deberán ser considerados co-
mo limitando el invento de ninguna forma o manera.

10

Ejemplo 1

Fueron preparadas espumas de furano usando una re-
sina comercial de furfuril alcohol (durez 16470) conteniendo
5% de peso de furfuril alcohol libre y diluida con 15% de pe-
so de furfurilo libre para dar una viscosidad de 200 cps a -
15 23°C. Esta fue denominada resina A 1.

Se añadió furfuril alcohol a parte de la resina A 1
para dar mezclas conteniendo 25% de peso y 50% de peso de fur-
furul alcohol libre, denominadas resina A 2 y resina A3, res-
pectivamente.

20

Se determinan los valores de hidroxilo sobre la re-
sina, usando el método ASTM N° D 1638. De estos valores, el -
tanto por ciento de grupos hidroxilo procedentes de furfuril
alcohol libre en cada resina, fue calculado, dando los siguien-
tes valores, A 1: 20%, A 2: 61%, A 3: 82%.

25

De cada una de las tres resinas se prepararon cua-
tro espumas, usando diferentes cantidades de catalizador áci-
do, como se muestra en la Tabla A. La formulación en todas -
las preparaciones fue:

30

14 SET 1972

406677

- 9 -

1	Resina	50 gramos
	Surfactante de silicona	1 gramo
	Paraformaldehido	2 gramos
	Pedernal pulverizado	10 gramos
5	Freon 113	6 gramos

.../...

10

15

20

25

30

406677



14 SE 1972

- 11 -

1 te el ensayo para permitir observación, pero para reducir el tiro el 60% superior de la puerta se recubrió con una pieza de fina placa de aluminio aislada con lana mineral.

5 La muestra fue colocada sobre un soporte de malla de alambre fuera del horno, y el soporte entonces fue rápidamente empujado dentro del horno. Los resultados se mencionan en la Tabla A.

10 Las muestras 1, 4, 7 y 10 conteniendo solamente 5% de peso de furfuril alcohol se inflamaron casi inmediatamente y ardieron durante todo el periodo del ensayo tanto con 6, como con 10 partes de ácido fosfórico.

15 De los resultados de las muestras conteniendo 25 y 50% de peso de furfuril alcohol resulta que 25% de peso de furfuril alcohol y 6 partes de peso de ácido fosfórico es suficiente para dar una espuma que no arderá de ningún modo (muestra 2). Si también está presente butanodiol, la espuma arderá (muestra 5). Esta tendencia a arder cuando está presente diol, puede compensarse bien sea incrementando la cantidad de furfuril alcohol a 50% de peso (muestra 6) o la cantidad de ácido fosfórico desde 6 a 10 partes de peso (muestra 11). Las espumas hechas de resina con 50% de peso de furfuril alcohol, aparte del ejemplo 12, no arderán. Las espumas 8 a 12 darán una llama muy corta inmediatamente después de haberse colocado en el horno y, si se comparan con las espumas 2 y 6, pueden sugerir la existencia de un límite superior para la cantidad de ácido fosfórico que sea útil.

Ensayo de mechero de propano (Oficina de Minas de EE.UU.)

30 Una llama de propano es dirigida sobre la muestra

406677



1 que deba ensayarse, como se ilustra en la figura. Para compa
rar los resultados de espumas con diferentes densidades, el
tiempo efectivo de combustión pasante se divide por la densi
dad, y se obtiene un resultado de tiempo de combustión pasan
5 te a "densidad unitaria" (segundos/kg/m³).

En la figura, los símbolos A-F tienen los siguien
tes significados:

- A papel de Filtro
- B placa no inflamable comprobadora de calor
- 10 C sujetador de muestra
- D muestra de espuma (150 x 150 x 25,4 mm)
- E mechero especial de gas propano (1177-1232°C)
- F suministro de gas propano.

Ejemplo 2

15 a. Preparación de resinas de furfuril alcohol

2.000 g de furfuril alcohol, 200 g de agua, y 9,55
g de H₃PO₄ (89% de peso) se mezclaron en un matraz de 3 l, -
previsto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y -
envuelta calentadora.

20 La mezcla fue calentada a 100°C durante un periodo
de 25 minutos; después fue quitada la envuelta calentadora y
la temperatura fue mantenida a 100-106°C por reacción exotér
mica que tuvo lugar. Después de 40 min. a 100-106°C, se aña
dieron 48 cm³ de una solución al 10% (peso/peso) de NaOH, y
25 la reacción de mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. -
La capa acuosa fue separada, el agua residual se eliminó por
destilación al vacío. El rendimiento fue de 1.818 g de resi
na, teniendo una viscosidad de 23 cps a 25°C, y conteniendo
alrededor de 55% de peso de furfuril alcohol libre.

30

406677

14 SET 1972

- 13 -

1 b. Preparación de espuma.

 Por un procedimiento normalizado y una formulación normalizada se preparó un número de espumas usando varios alcoholes como diluyentes para el catalizador ácido.

5 Las espumas fueron preparadas mezclando 50 g de una resina de furfuril alcohol, preparada como se ha descrito en a. (las espumas 1 y 2 se hicieron de una resina preparada de la misma manera, pero con un menor contenido de furfuril alcohol libre: 45% de peso) con 2 g de paraformaldehído, 1 g de un surfactante de silicona y 5 g de talco en un vaso de polistireno de 500 cm³.

10 La composición del catalizador fue variada y la cantidad fue ajustada para dar el mismo tiempo de formación de crema. Los detalles se indican en la Tabla B. el catalizador fue añadido rápidamente desde una jeringa, y el mezclado fue
15 continuado hasta que la temperatura había subido a 50°C. La mezcla fue después vertida en un vaso de aluminio y se dejó subir.
20 /..

25

30

406677

14 SET 1978

- 14 -

1

- T A B L A - B -

Espuma No	H ₃ PO ₄ g (39%)	H ₂ SO ₄ g	Acido para- tolueno sul- fónico	Alcohol	
				g	Tipo
1	1.65	1.65	--	3.3	n-Butanol
2	6	--	3	4.5	1.4 butanodiol
3	2,25	2,25	--	4.5	dipropilenoglicol
4	6	--	3	4.5	dipropilenoglicol
5	2,8	2,8	--	4.5	caradol 300
6	6	--	3	4.5	caradol 300
7	1,8	1,8		4.5	dodecilalcohol
8	4,6		2,2	4.5	dodecilalcohol
9	2,25	2,25		4.5	polietilenoglicol 20
10	6		3	4.5	polietilenoglicol 20
11	2,5	2,5		4.5	n-butanol
12	6,2		3,2	4.5	n-butanol

15

	crema seg.	Tiempo subida seg.	Densidad kg/m ³
1	45	6	5.8
2	31	5	15.4
3	54	6	9.0
4	43	5	9.2
5	60	5	12.9
6	53	4	11.7
7	47	5	31.5
8	39	5	8.0
9	55	4	28.2
10	45	4	23.5
11	33	4	16.8
12	35	4	7.7

25

30

406677

14 SET 1972



- 15 -

1 EJEMPLO 3

Una resina líquida de furfuril alcohol-formaldehído fue preparada de acuerdo con la patente de EE.UU. 2.874.148 - del Ejemplo 1.

5 a. Preparación de resina de furfuril alcohol formal-
dehído.

375 g de una solución al 37% de peso de formaldehído fueron mezclados con 5 cm³ de H₂SO₄ (10% de peso) en un ma-
traz de 2 l, provisto de agitador, termómetro, condensador de
reflujo, embudo separador y envoltura calentadora. La mezcla
fue calentada a 93°C. Entonces se añadieron 750 g de furfuril
alcohol durante un periodo de 45 minutos desde el embudo sepa-
rador, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 93°C y
98°C. La mezcla fue neutralizada con 3,9 cm³ de NaOH al 10%
de peso, y se enfrió a temperatura ambiente. La capa acuosa
fue separada, y el agua residual eliminada de la resina por
destilación de vacío. El rendimiento fue de 725 g de resina,
teniendo una viscosidad de 130 cps a 20°C y conteniendo alre-
dedor de 32% de peso de furfuril alcohol libre.

15 b. Preparación de espuma.

La resina fue mezclada con furfuril alcohol adicio-
nal para dar un contenido final de alrededor de 32% de peso
de furfuril alcohol libre correspondiendo a una viscosidad de
130 cp a 25°C.

20 A 200 g de esta solución se añadieron 8 gramos de
paraformaldehído, 2 gramos de surfactante de silicona y 12
cm³ de un catalizador líquido, consistente en 1 parte de peso
de ácido sulfúrico (al 98% de peso) y 3 partes de peso de bu-
tanodiol.

El tiempo de formación de crema de 15 segundos,
tiempo de subida, 5 segundos y la densidad de la espuma, 20
Kg/m³.

25 Tres muestras de esta espuma fueron comparadas con
una espuma comercial de fenol formaldehído en el mechero de
propano en su ensayo descrito en el Ejemplo 1.

Los resultados fueron;

30

406677

14 SET 1977



- 16 -

1

- T A B L A - C -

Densidad de espuma	Tiempo para arder pasando una muestra de 1", seg.	Tiempo para arder pasando la densidad unitaria, seg/kg/m ³
--------------------	---	---

5

Espuma de furano

Muestra 1	20	900	45.0
Muestra 2	20	720	36.0
Muestra 3	20	88.7	4.35 ⁺)

10

Espuma de fenol-formaldehido

Muestra 1	23.0	17.8	0.77 ⁺)
Muestra 2	21.0	32.2	1.53
Muestra 3	17.7	31.0	1.75

15

EJEMPLO 4

Fue preparada una espuma mezclando

80 g de furfural alcohol

20 g de metanol

1 g de surfactante de silicona.

20

A estos se añadió 5 g de ácido sulfúrico concentrado con vigorosa agitación. Durante la adición del catalizador se formaron en la mezcla terrones duros. Después de 25 segundos, la mezcla comenzó a expansionarse, pero debido a la cura demasiado lenta, la espuma se derrumbó. La evolución de gas durante la reacción corresponde a una densidad de espuma por debajo de 10 kg/m³, pero debido al derrumbamiento, la espuma final tuvo una densidad de 120 kg/m³.

25

La estructura celular de la espuma fue muy irregular, debido a la formación de terrones y al derrumbamiento de

30

406677

14 SET 1972

- 17 -

1 las células.

Se preparó otra espuma usando la misma formulación -
excepto que el catalizador consistió en:

5 g de ácido sulfúrico concentrado con
5 10 g de propan-2-01.

Este catalizador modificado pudo ser distribuido sin
formación de terrones. La espuma se expansionó pero de nuevo -
se derrumbó y se observó ruptura de células dando por resulta-
do una espuma deteniendo una densidad de 95 kg/m^3 y una estruc-
10 tura celular muy irregular.

EJEMPLO 5

42.0 g de Durez 16470 conteniendo alrededor de 5% de
peso de furfural alcohol libre, se mezclaron con 8.0 g de fur-
fural alcohol. A la mezcla se añadieron 2 g de paraformaldehi-
15 do, 1 g de surfactante de silicona, 6 g de Freon, 10 g de pe-
dernal finamente dividido y 5 g de ácido bórico. El cataliza-
dor fue preparado disolviendo 1 g de ácido p-tolueno sulfóni-
co en 7 g de ácido o-fosfórico (89% de peso) y se añadió a la
mezcla durante un periodo de 5 segundos. Después de 20 segun-
20 dos, la espuma comenzó a subir, y el tiempo de subida fue de
10 segundos. La densidad de espuma fue de 38 kg/m^3 . En el ensa-
yo del horno de mufla se observó una pequeña llama de 1 segun-
do a 10 segundos. Después de ello la muestra no ardió en el
25 periodo de ensayo de 120 segundos. Otra espuma preparada exac-
tamente del mismo modo, excepto que se usó resina Durez pura,
sin adición de furfural alcohol, tuvo una densidad de 52 kg/m^3
Esta espuma ardió después de 1.5 segundos y a través de todo
el periodo a 650° en el horno de mufla.

30

406677

14 SET 1972



- 13 -

1

EJEMPLO 6

Fue preparada una resina de furano celular rígida, libre de pegajosidad, a partir de:

	Furfuril alcohol	50 g
5	Silicona MS 2557 ⁺	1 g
	Sulfato de magnesio (seco)	8 g
	paraformaldehido	4 g
	Catalizador ácido líquido	
	Acido sulfúrico	6 g
10	Propan-2-O1	18 g

+) Silicona MS 2557 suministrada por Midland Silicones Ltd.

El catalizador ácido líquido fue preparado añadiendo ácido sulfúrico concentrado a gotas con agitación y refrigeración dentro del propan-2-O1.

15

Al furfuril alcohol contenido en un vaso de 250 cm³ a temperatura ambiente se añadió el agente de control de célula de silicona, el sulfato de magnesio (secado) finamente dividido y el paraformaldehido, y se agitó rápidamente con un agitador mecánico hasta que se dispersó uniformemente.

20

A la mezcla resultante con agitación continuada se añadió el catalizador ácido líquido durante un periodo de 5 segundos. Después de 10 segundos la resina cambia a un color rojizo en cuyo estado fue transferida a una bodega de hoja de aluminio de dimensiones de 100 mm por 80 mm por 50 mm de altura. Después de 40 segundos desde el momento de la adición del catalizador ácido líquido, la resina subió durante un periodo de 5 segundos para producir una resina de furano celular rígida, libre de pegajosidad, de una densidad de 3,8 kg/m³

30

406677

14 SET 1972



- 19 -

1 EJEMPLO 7

Una resina de furano celular fue preparada de:

	Furfuril alcohol	40 g
	Silicona MS 2557	1 g
5	Sulfato de magnesio (secado)	8 g
	Paraformaldehido	4 g
	Catalizador ácido líquido	
	Acido tetrafosfórico	10 g
	Propan-2-01	6 g

10 El catalizador ácido líquido fue preparado disol--
viendo el ácido tetrafosfórico en el propan-2-01 y dejando -
reposar durante 24 horas antes del uso.

15 Al furfuril alcohol, contenido en un vaso de 250 cm³
a temperatura ambiente se añadió el agente de control de célu
la de silicona, el sulfato de magnesio, finamente dividido -
(secado) y el paraformaldehido, y se agitó rápidamente con un
agitador mecánico, dispersándose uniformemente. A la mezcla -
resultante, con agitación continua se añadió el catalizador -
ácido líquido durante 20 segundos. Después de 30 segundos el
20 líquido color paja cambió a un color rojizo y fue transferido
a una bandeja de hoja de aluminio con dimensiones de 100 mm -
por 80 mm por 50 mm de altura. Después de 105 segundos desde
la adición del catalizador ácido líquido, la resina subió en
25 10 segundos para producir una resina de furano celular con una
densidad de 4 kg/m³.

30 Un cubo de 25 mm de la muestra fue colocado en un -
horno eléctrico Carbolite teniendo dimensiones interiores de
180 por 120 por 300 mm y una abertura de 78 mm por 70 mm y a
una temperatura de 500° C durante un periodo de 2 minutos y -

406677

14 SET 1974



- 20 -

1 la muestra no ardió.

Una muestra de 10 mm de grosor fue sometida a la llama de propano a 1.200°C y la muestra no se fundió ni ardió.

EJEMPLO 8

5 Una resina celular de furano fue preparada de:

Furfuril alcohol	50 g
Silicona MS 2557	1 g
Sulfato de magnesio (secado)	8 g
Catalizador ácido líquido	
10 Acido tetrafosfórico	8 g
Acido sulfúrico	4 g
Propan-2-01	12 g

15 El catalizador ácido líquido se prepara disolviendo el ácido tetrafosfórico en el propanol y después añadiendo, con agitación y refrigeración, el ácido sulfúrico concentrado y se dejó reposar durante 24 horas, a temperatura ambiente, antes del uso.

20 Al furfuril alcohol, contenido en un vaso de 250 cm³ a temperatura ambiente, se añadió el agente de control de célula de silicona MS 2557 y el sulfato de magnesio (secado) finamente dividido y se agitó rápidamente con un agitador mecánico hasta que se dispersó uniformemente. A la mezcla resultante se añadió el catalizador ácido líquido durante un periodo de 5 segundos y después se transfirió a una bandeja de hoja de aluminio con las dimensiones de 100 mm por 80 mm por 50 mm de alto. Después de 11 segundos desde el momento de la adición del catalizador ácido la espuma subió rápidamente para producir una resina de furano celular de densidad 4 kg/m³.

30 Una muestra de 30 mm de grueso fue cortada desde la

406677

14 SET 1972

- 21 -

1 espuma y fue comprimida a 10% de su grosor original y produjo un material semejante al fieltro.

EJEMPLO - 9

Una resina de furano celular fue preparada de:

5	Furfuril alcohol	70 g
	Silicona MS 2557	1,5 g
	Sulfato de magnesio (secado)	12 g
	Paraformaldehido	6 g
	Catalizador ácido líquido	
10	Acido ortofosfórico (87%)	10 g
	Acido sulfúrico	5 g
	Propan-2-01	15 g

15 El catalizador ácido líquido fue preparado disol- -
viendo el ácido ortofosfórico en el propan-2-01 y añadiendo -
lentamente con agitación y refrigeración el ácido sulfúrico -
concentrado, y dejando reposar durante 24 horas. El furfuril
alcohol en un vaso de 250 cm³ a temperatura ambiente recibió
como adición el agente de control de célula de silicona, el -
20 sulfato de magnesio finalmente dividido (secado) y el parafor-
maldehido y se agitó rápidamente con un agitador mecánico, -
hasta que se dispersó uniformemente.

25 A la mezcla resultante con agitación continua, se -
añadió el catalizador ácido líquido durante un periodo de 10
segundos, el líquido fue agitado durante otros 10 segundos y
después fue transferido en un adecuado molde de aluminio re--
vestido, teniendo dimensiones interiores de 200 mm por 200 mm
por 25 mm. Después de otros 2 minutos, la resina fue separada
del molde. Entonces ^{se}dejó curarse lentamente a temperatura am-

30

406677



- 22 -

1 biente durante 2 días. La densidad de la resina de furano ce-
lular fue de 63 kg/m^3 , y su sollicitación comprensiva, cuando
se ensayó de acuerdo con la Recomendación en Proyecto I.S.O.
5 nº 752 a 2 mm/min. de velocidad transversal de cabeza a 10% de
comprensión fue de 3.400 Newtons por metro cuadrado.

EJEMPLO 10

Una serie de resinas celulares de furano fue prepara-
da de varios niveles de furfural alcohol y resina de furfu-
ril alcohol, que se habían preparado de acuerdo con el Ejemplo
10 2.

La formulación en todas las preparaciones fue

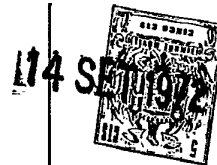
Resina	50 g
Paraformaldehido	5 g
Silicona MS 2557	véase tabla D
15 Sulfato de magnesio	16 g
Catalizador ácido líquido	
Acido ortofosfórico (87% de peso)	3,7 g
Acido sulfúrico	1,8 g
20 Butan-1001	5,5 g

El catalizador ácido líquido fue preparado disolvien-
do el ácido ortofosfórico (87% de peso) en el butan-1-ol y añá-
diendo, con refrigeración y agitación, el ácido sulfúrico, y
dejando reposar durante 24 horas antes del uso.

25 El procedimiento como se efectuó en el Ejemplo 6,
fue repetido para cada formulación, como se muestra en la Ta-
bla D siguiente.

30

406677



- 23 -

1

- T A B L A - D -

Furfuril Alcohol	Prepolímero de Furfuril Alcohol	Silicona	Tiempo de formación de crema	Densidad kg/m ³
40	10	2	35	10
30	20	2	25	16
20	30	2	20	55
10	40	4	20	780

5

10

EJEMPLO 11

Durez 16470	40 g
Furfuril alcohol	10 g
Paraformaldehido	2 g
Surfactante de silicona (DC-193)	1 g
Caolina	5 g
Polvo de Fe	10 g
O-H ₃ PO ₄	4 g
Acido p-toluenosulfónico	2 g
1,4-butanodiol	4 g

15

20

El catalizador ácido líquido fue preparado disolviendo el ácido p-toluenosulfónico en el O-H₃PO₄ y la mezcla ácida fue mezclada dentro del 1,4-butanodiol con refrigeración y agitación.

25

La resina, el alcohol, paraformaldehido, surfactante de silicona, caolina y polvo de Fe se mezclaron en un vaso de polistireno de 500 cm³ y el catalizador ácido fue añadido desde una jeringa con agitación rápida. Después de 30 segundos la mezcla fue vertida en un molde de aluminio y se dejó subir. El peso específico de la espuma fue 28.

30

406677

14 SEP 1972

- 24 -

1 Una muestra de espuma de aproximadamente 50 x 30 x 10 mm pudo levantarse por un pequeño imán permanente y se pegaría al imán.

EJEMPLO 12

5	Resina WK 90310	25 g
	Paraformaldehido	2,5 g
	Silicona DC 193	0,5 g
	Caolina	10 g
	Catalizador ácido líquido	
10	H ₂ SO ₄	1,8 g
	Butilcellosolve	0,9 g

El catalizador ácido líquido fue preparado añadiendo a gotas 1,8 g de ácido sulfúrico concentrado dentro de 0,9 g de butilcellosolve (2-butoxi-etano). La resina WK 90310 fue preparada por el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

15 La viscosidad fue 1150 cp a 25°C.
Resina, paraformaldehido, silicona y caolina se mezclaron con agitación rápida y se añadió el catalizador ácido. La espuma resultante tuvo un peso específico de 94.

20 En el ensayo del mechero de propano se formó un esqueleto cerámico blanco que impidió que la llama penetrase en la espuma en un periodo de 2 horas. Después de enfriar, el material cerámico cayó aparte como un polvo blanco.

EJEMPLO 13

25 Preparación de resina de furano.
35 kg de furfuril alcohol y
10 kg de agua
se cargaron en un recipiente de reacción de 45 l, equipado con

30

406677



- 25 -

1 envoltura, agitador, termómetro y equipo de destilación al vacío.

La mezcla fue calentada a 65°C y se añadió ácido sulfúrico (normal 1) hasta que se alcanzó un pH entre 2.4 y 2.5.

5 Durante todo el periodo de reacción el pH fue medido y mantenido a 2.4 - 2.5. Después de 5 horas, la temperatura fue elevada a 85°C.

10 La reacción fue seguida midiendo el índice refractivo de la fase de resina. A un índice refractivo de 1.5400 se detuvo la reacción, neutralizando con hidróxido sódico, La capa acuosa fue separada y eliminada, y el agua residual se eliminó por destilación al vacío. La resina fue un líquido claro rojo-castaño teniendo una viscosidad de 1250 cps (25°C) y un peso equivalente de OH de 356.

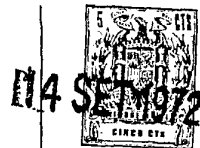
15 Se prepararon espumas, usando esta resina y las formulaciones dadas en la Tabla G.

Las resinas fueron ensayadas en el ensayo del horno de mufla, descrito en el Ejemplo 1.

20 Se observó que las espumas, conteniendo menos de 50 por ciento de grupos hidroxilo de furfuril alcohol libre, se inflaman casi inmediatamente y arden durante todo el periodo de ensayo, mientras que la espuma conteniendo 50 por ciento de grupos hidroxilo de furfuril alcohol libre, arde durante un periodo muy breve solamente. La espuma hecha con 160 por ciento
25 de grupos hidroxilo de furfuril alcohol libre no se inflamó en el ensayo.

30

406677



- 26 -

1

- T A B L A - G -

Espuma nº	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
o/o grupos hidroxil de furfural alcohol	30	40	50	60
o/o grupos hidroxil de resina de furano	70	60	50	40
Furfural alcohol, g	5,4	7,9	11,0	14,8
Resina furano, g	44,7	42,1	39,0	35,2
Paraformaldehido, g	2	2	2	2
Surfactante de silicona, g	1	1	1	1
10 Talco, g	10	10	10	10
Freon 113, g	6	6	6	6
Acido fosfórico (87% o/o), g	8	8	8	8
Acido sulfúrico concentrado, g	4	4	4	4
Propan-2-01, g	12	12	12	12
15 Tiempo de formación de crema, segundos	41	40	42	42
Tiempo de subida, segundos	11	6	7	6
Densidad, kg/ m ³ cúbico	32,2	28,5	21,0	17,0
Ensayo de horno de mufla a 650°C:				
20 Tiempo para inflamarse, segundos	2s)	2s)	3	120t)
Tiempo para extinguirse, segundos	120t)	120t)	10	
s) = menos de				
t) = más de				

25

30

406677



1
5
10
15
20
25
30

- N O T A -
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

1.- Procedimiento para preparar espumas de polifurano por polimerización, alternativamente copolimerización de furfuril alcohol, si se desea en combinación con prepolímeros, alternativamente prepolímeros de furfuril alcohol, en presencia de un fuerte ácido, estando en una condición líquida, caracterizado por usar un material de partida, en que por lo menos 50% de los grupos hidróxilo, presentes en la mezcla de prepolímero de furfuril alcohol, proceden del furfuril alcohol libre, mientras que la reacción se realiza en presencia de un compuesto ácido o una mezcla de compuestos ácidos, teniendo un valor pKa en agua de 1 a 4, si se desea distribuido uniformemente en mono ó polialcoholes, incluyendo poliéterpolialcoholes, que no se polimericen en presencia del compuesto ácido usado, alternativamente un compuesto ácido o una mezcla de compuestos ácidos teniendo un valor pKa en agua de menos de 1, distribuidos uniformemente en dichos mono- ó polialcoholes.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por usar un material de partida, en que por lo menos 75% de los grupos hidroxilo, presentes en la mezcla de prepolímero de furfuril alcohol, proceden de furfuril alcohol libre.

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por usar un material de partida conteniendo por lo menos 6% de un oxi-ácido de fósforo, calcula-

406677

14 SET 1972

- 28 -

1 lado sobre el peso total del polímero y furfural alcohol usados.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, -
5 caracterizado por usar un material de partida conteniendo por lo menos 6% de ácido ortofosfórico.

5.- Procedimiento para preparar espumas de polifurano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

10 Consta la presente memoria de veintiocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID

14 SET 1972

CARLOS ROEB
P. P.

15

Fdo.: Francisco del Pozo

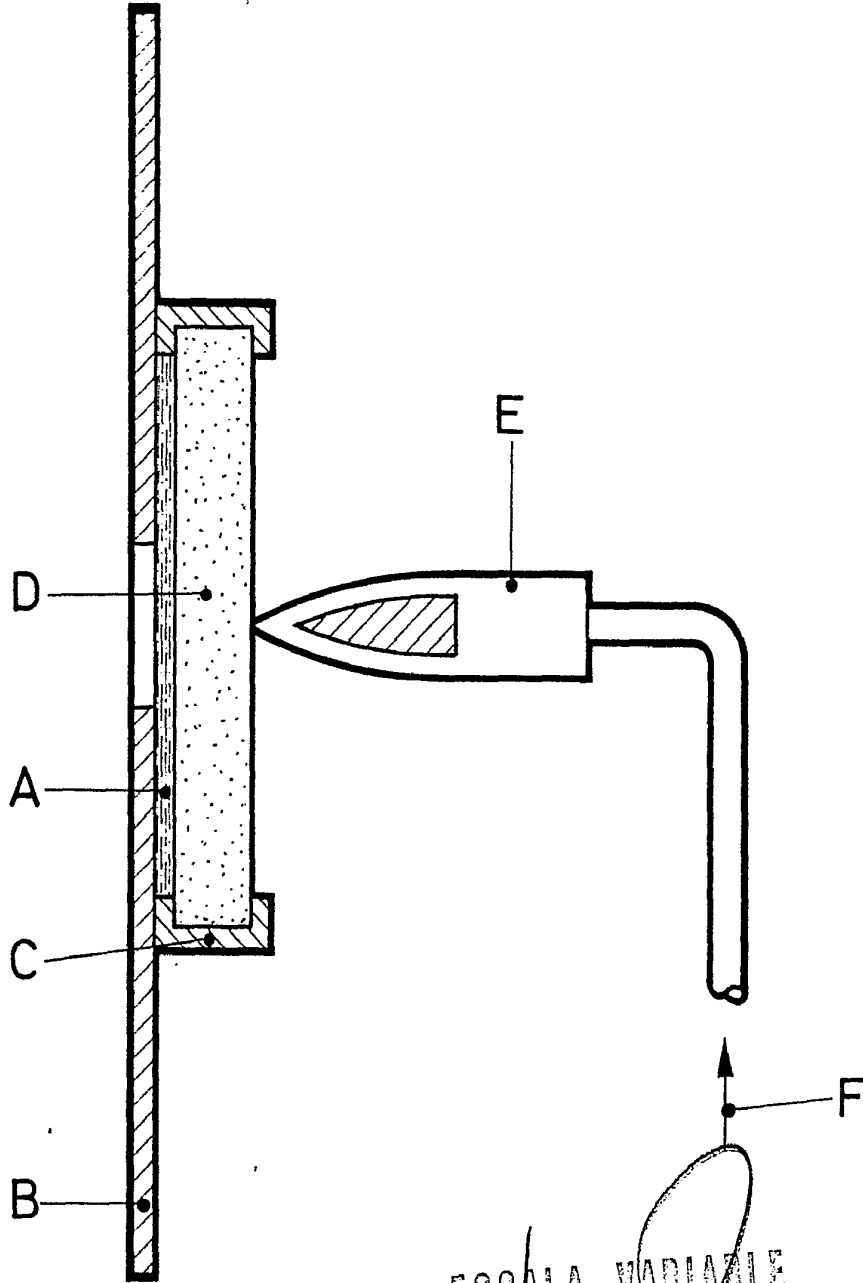
20

25

30

406677

14 SEP 1918



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Francisco del Pozo

25.738