

408 148

408 148

29



P.- 52.452

Dow Case Nº 15743-F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08J

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

A nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 929 East Main Street, Midland, Michigan,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
ESPUMA RESOLICA, RESINOSA, SINTETICA Y TERMOENDU-
RECIBLE"

(Clase Internacional C08g)

408 148



Esta invención proporciona un método mejorado para la preparación de espumas a partir de resinas fenólicas. Este método proporciona espumas de resinas fenólicas que tienen pequeñas celdillas cerradas, que poseen una incrementada resistencia al calor y que son adecuadas para aplicaciones de aislamiento y estructurales.

El método de esta invención proporciona espumas aislantes de resinas fenólicas que tienen densidades de 32 a 320 g/l, y espumas fenólicas estructurales que tienen densidades de 320 a 800 g/l.

De acuerdo con esta invención, estos resultados se logran en un método para la preparación de composiciones de espumas resólicas, resinosas, sintéticas, termoendurecibles, que comprende el proporcionar en una mezcla íntima (a) una resina resólica, y (b) un catalizador que comprende un ácido fuerte, inorgánico u orgánico, caracterizado por incluir (c) una pluralidad de microesferas expandibles, termoplásticas, resinosas, sintéticas, comprendiendo, las microesferas, una envoltura termoplástica, resinosas, sintética, que tiene encapsulada en ella un agente espumante líquido, volátil, y por confinar la mezcla dentro de un molde de configuración deseada y curar la mezcla hasta que la mezcla se haya endureci-



do formando una masa autosostenible que contiene una pluralidad de celdillas cerradas, llenas de gas.

También está comprendida dentro del alcance de la presente invención una espuma resólica mejorada, comprendiendo la espuma resólica un cuerpo de una resina resólica curada, continua, caracterizada por contener una pluralidad de microesferas resinosas, sintéticas, termoplásticas, expandidas, llenas de gas.

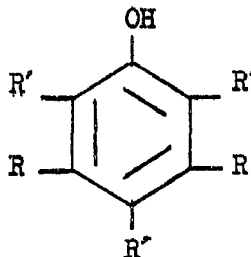
Las resinas fenólicas adecuadas para la práctica de la presente invención son productos de condensación fenol-aldehídica catalizada por materiales alcalinos, denominados comunmente resinas de una etapa o "resoles", mencionados a menudo como etapa "A" de la resinificación, siendo la etapa "C" la etapa de resina termoendurecible totalmente curada. Los resoles son generalmente líquidos y solubles en agua; ordinariamente contienen o constan de, aproximadamente, 3 a 25 por ciento en peso de agua y tienen viscosidades de unos 200.000 a 200 centipoises, respectivamente, a 25° C. Se prefiere que el contenido en agua sea mantenido inferior al 20 por ciento en peso del resol. Se obtienen ventajas empleando mezclas de dos o más de -

408148



las resinas resólicas, por ejemplo, a fin de controlar la viscosidad inicial y la densidad última de la espuma. De manera similar, puede emplearse para el mismo efecto una mezcla de un resol líquido y un resol sólido. Cualquier resina resólica, sea inicialmente líquida, sea hecha flúida por la adición de cualquier agente o por cualquier técnica, puede ser empleada en la presente invención. Se prefieren las resinas resólicas o las mezclas que tienen una viscosidad de, aproximadamente, 300 a 100.000 centipoises a 25° C.

Las resinas resólicas empleadas en esta invención son los productos de reacción de un fenol y un aldehído. Ordinariamente se emplean aproximadamente de 1,1 a 3 moles del aldehído por mol de fenol (preferentemente de 1,5 a 2,5 moles de aldehído por mol del fenol) en producir resinas resólicas apropiadas. Ejemplos típicos de los fenoles que son útiles para producir resinas resólicas apropiadas son aquellos representados por la fórmula:



21.11.72



en donde por lo menos dos de los grupos representados por R' son átomos de hidrógeno, y los grupos representados por R y cualquier grupo restante representado por R' son átomos de hidrógeno o grupos que

5 no impiden la condensación del fenol con un aldehído (por ejemplo, un sustituyente tal como un átomo de halógeno o un grupo hidroxilo, alcoholilo o arilo). Ejemplos ilustrativos de fenoles adecuados son el fenol, los cresoles (particularmente el m-cresol),

10 los xilenoles (particularmente el 3,5-xilenol) y los dihidroxibencenos (particularmente la resorcina). Ejemplos típicos de los aldehídos que son útiles para producir resinas resólicas son el formaldehído

15 (incluyendo los oligómeros y los polímeros del formaldehído, tal como el trioxano), el furfural, los azúcares y los hidrolizados de celulosa. Tales aldehídos pueden emplearse sin dilución o disueltos en disolventes apropiados, que incluyen alcoholes acuosos (por ejemplo, metanol, n-propanol, isobutanol o n-butanol acuosos). La reacción del fenol y

20 del aldehído se efectúa en presencia de un catalizador básico tal como amoníaco, hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido bórico, en una cantidad de 0,1 a 0,001 moles de catalizador (o, preferentemente, de 0,05 a 0,002 moles de catalizador)

25

408148



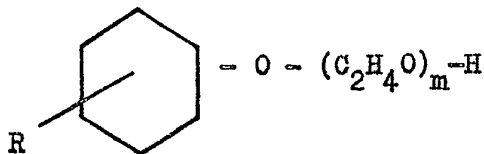
por mol del fenol. La resina resólica es generalmente un líquido.

Los ácidos empleados como catalizadores son los ácidos inorgánicos fuertes, tales como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico; es decir, los ácidos minerales fuertes, o disoluciones acuosas de tales ácidos; por ejemplo, una disolución acuosa concentrada de ácido clorhídrico; o ácidos orgánicos fuertes, tales como el ácido bencenosulfónico, el ácido toluensulfónico, el ácido fenolsulfónico, el ácido xilensulfónico, el ácido β -naftalensulfónico y el ácido α -naftalensulfónico. También pueden usarse mezclas de dos o más de cualesquiera de los ácidos.

Frecuentemente, a fin de acelerar la mezcla, se emplea un agente tensioactivo, y, beneficiosamente, un agente de tensioactivo no iónico tal como el producto de reacción o de condensación de un óxido de alcohileno, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono en la molécula, con un compuesto tal como los alcohilfenoles superiores que tienen de 8 a 12 átomos de carbono en el grupo alcohilo, los ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, y los alcohilsilanos y las siliconas. Entre los agentes tensioactivos apropiados se encuentran: (a) los



éteres polioxietilénicos de alcoholfenoles que tienen la fórmula general



en donde R es un grupo alcohol que tiene de 8 a 12 átomos de carbono y m es un número entero de, aproximadamente, 8 a 20; (b) el aceite de ricino etoxilado y el aceite de ricino hidrogenado y etoxilado; es decir, el producto de condensación de dichos aceites de ricino y de 8 a 20 moles de óxido de etileno por mol de dicho aceite de ricino; y (c), los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno que contienen de 8 a 20 restos de cada uno de dichos óxidos de alcoholeno, y los copolímeros de bloques de polioxialcoholeno y alcoholilsilano.

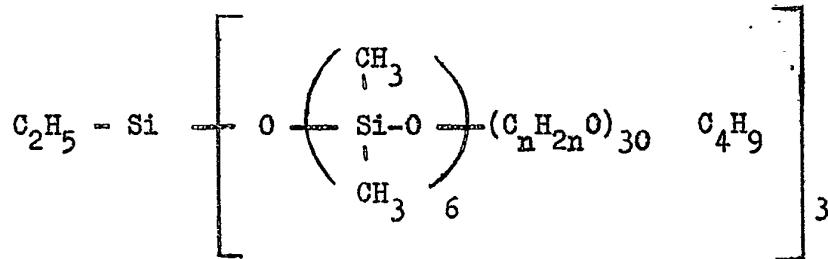
10

15

De manera beneficiosa, el agente tensioactivo es el producto de condensación de óxido de etileno y de nonilfenol que tiene un peso molecular de 880 aproximadamente, o un copolímero de bloques de óxido de alcoholeno y alcoholilsilano, de fórmula

20

408148



5

en donde $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ es un bloque mixto de oxietileno/oxi-
propileno, de unas 17 unidades de oxietileno y unas 13
unidades de oxipropileno.

10

Si se desea, se emplean con beneficio -
materiales de carga adecuados. Los materiales de car-
ga pueden contribuir al aumento de volumen o al refuer-
zo. Los materiales de carga adecuados son aquellos que
no son reactivos o substancialmente reactivos con el
catalizador o con la resina resólica bajo las condicio-
nes de polimerización. Los materiales de carga se eva-
lúan fácilmente por las mezclas preparadas de catali-
zador y resina, en ausencia de las microesferas. Si la
mezcla se cura, el material de carga es apropiado; si
no se cura, o se obtiene un curado pobre, el material
de carga es inadecuado. Entre los materiales de carga
usables están incluidos, por ejemplo, el serrín, el
negro de humo, las fibras de vidrio, las fibras de
poliéster, las fibras de poliacrilonitrilo, las mi-

15

20

25

21.11.72

croesferas fenólicas huecas, las microesferas de car-
bón, la escoria fibrosa, la perlita expandida, las -
microesferas inorgánicas huecas y las microesferas
de arcilla transformada en espuma. También se emplean
5 con beneficio las arcillas, incluyendo la bentonita,
el caolín, la attapulgita, la vermiculita expandi-
da y la vermiculita no expandida, las partículas de
espuma cerámica, las escorias de horno de solera abier-
ta y de alto horno, la arena y el material inorgáni-
10 co no celular.

Las microesferas expandibles que son úti-
les en la presente invención son aquellas microesfe-
ras expandibles que son generalmente insolubles en la
resina resólica. Un método rápido para determinar la
15 adecuación de cualquier microesfera expandible en
la composición de resina resólica se determina fácil-
mente mezclando 2 partes en peso de microesferas ex-
pandibles termoplásticas con 98 partes en peso de una
resina resólica, y en ausencia de un catalizador de
20 curado para la resina resólica, calentando la mezcla
de resina y microesferas a una temperatura suficien-
te para dar lugar a la formación de espuma, y obser-
vando el comportamiento de las microesferas a través
de un microscopio óptico. Si las microesferas se di-
25 suelven y pierden su precisa identidad esférica antes

408 148'



de la formación de espuma o de la expansión, pueden ser insatisfactorias para la resina resólica particular.

Un procedimiento alternativo para determinar la idoneidad de las microesferas sin la ayuda de un microscopio es mezclar 2 partes en peso de las microesferas termoplásticas con 98 por ciento de la resina resólica, y calentar la mezcla con una agitación adecuada para mantener una temperatura generalmente uniforme hasta que las microesferas se expandan. Este punto se observa fácilmente, ya que la mezcla tiene un marcado incremento manifiesto en volumen. La temperatura de la mezcla en el incremento de volumen se toma como la temperatura de expansión. El tiempo de curado de un resol a la temperatura de expansión, en que se emplea un catalizador ácido deseado, se determina mezclando el resol y el catalizador, calentando luego la mezcla a la temperatura de expansión y dejando caer periódicamente un cojinete de bolas de acero, de 2,54 cm, desde una altura de unos 2,54 cm dentro de la mezcla. El tiempo en que el cojinete de bolas no penetra en la superficie se toma como el tiempo de curado. Se prepara una tercera mezcla de resol y de microesferas empleando 2 por ciento en peso de microesferas y se calien-



ta a la temperatura de expansión durante el tiempo de curado. Si las microesferas permanecen intactas, la combinación de resol y microesferas es sumamente satisfactoria para la práctica de la presente invención. La supervivencia de las microesferas puede determinarse ya sea microscópicamente, ya sea observando el volumen de la mezcla resólica. Cualquier disminución grande en volumen o un obvio desprendimiento de gas indican destrucción de las microesferas. Si las microesferas retienen su identidad durante una longitud de tiempo suficiente para expandirse, son satisfactorias para el uso con esa resina resólica particular o con una que tiene menos poder disolvente. En general, el poder disolvente o la tendencia del resol a disolver las microesferas aumenta con la temperatura y disminuye al incrementarse el peso molecular del resol; tal solubilidad es dependiente del tiempo y de la temperatura. Puede hacerse que las microesferas "solubles", según se determinó por el ensayo anterior, actúen satisfactoriamente en la práctica de la presente invención elevando el peso molecular de la resina resólica, o, alternativamente, iniciando la polimerización antes de mezclar la resina y las microesferas. La adición de agua o de un diluyente si-

408148



1972

milar, tal como el alcohol etílico, a la resina resó-
sólica reduce también la acción disolvente manifies-
ta de la resina sobre las microesferas. En general,
las microesferas termoplásticas expandibles que,
5 según se ha encontrado, son eminentemente satisfac-
torias para el uso con todas las resinas resólicas
son aquellas preparadas a partir de polímeros que
se sabe que son relativamente insolubles. De la ma-
nera más conveniente, los polímeros que contienen
10 porciones mayores de cloruro de vinilideno son sa-
tisfactorios, así como las microesferas de políme-
ros que contienen porciones relativamente elevadas
de acrilonitrilo. La composición de la microesfera
expandible no es crítica. Si las microesferas pasan
15 los ensayos de solubilidad descritos anteriormente,
se obtiene una espuma satisfactoria de resina resó-
lica. Las microesferas particularmente deseables
para el uso con las resinas resólicas son aquellas
que tienen envolturas externas de las siguientes
20 composiciones, en donde las unidades son porcentajes
en peso:

75 De cloruro de vinilideno, 25 de acri-
lonitrilo.

25 90/10 De cloruro de vinilideno, 10/90
de acrilonitrilo.

21.11.72

408 148



90 De acrilonitrilo, 10 de metacrilato de metilo.

70 De cloruro de vinilideno, 5 de cloruro de vinilo, 25 de acrilonitrilo.

5 75 De cloruro de vinilideno, 24 de acrilonitrilo, 1 de ácido acrílico.

75 De cloruro de vinilideno, 24 de acrilonitrilo, 1 de ácido metacrílico.

10 80 De cloruro de vinilideno, 15 de acrilonitrilo, 5 de metacrilato de metilo.

75 De cloruro de vinilideno, 5 de cloruro de vinilo, 5 de acetato de vinilo, 15 de acrilonitrilo.

15 90 De acrilonitrilo, 10 de monocloroes-tireno.

90 De acrilonitrilo, 10 de dicloroes-tireno.

100 De metacrilato de metilo.

20 Los agentes de soplado tales como, por ejemplo, n-pentano, isopentano, butano e isobutano son eminentemente satisfactorios.

La cantidad de catalizador ácido puede variar ampliamente, dependiendo de la cantidad de ácido utilizada para iniciar la reacción del resol.

25 En general, la cantidad de ácido puede variar desde

21.11.72

408 148 29



0,5 hasta 30 partes por 100 partes de la resina resólica, dependiendo la cantidad de la fuerza del ácido. Por ejemplo, se obtienen buenos resultados con una cantidad de 1 a 5 partes de ácido clorhídrico del 37 por ciento, o de ácido sulfúrico del 50 por ciento, de ácido fosfórico o de ácido nítrico. Asimismo, se obtienen buenos resultados con 3 a 10 partes de ácido bencenosulfónico, de ácido toluensulfónico, de ácido xilensulfónico o de ácido naftalensulfónico.

Las resinas resólicas según mencionadas previamente pueden tener beneficiosamente una viscosidad comprendida entre 200 y 200.000 centipoises a 25°C. Sin embargo, las resinas resólicas se emplean o se mezclan ventajosamente con el catalizador y las microesferas a temperaturas tales que se obtienen viscosidades de la resina que no exceden de unos 20.000 centipoises, preferentemente de 500 a 15.000 centipoises. Las resinas resólicas de elevada viscosidad se calientan preferentemente a una temperatura inferior a la temperatura de expansión de las microesferas, tal como para reducir la viscosidad al margen preferido, y se mezclan después con el catalizador y las microesferas, o viceversa, y se dejan que formen espuma.



Las espumas de acuerdo con la presente invención se preparan fácilmente mezclando simultáneamente los componentes; esto es, la resina resó-lica, las microesferas expandibles, el catalizador y, opcionalmente, el material de carga. Ventajosamente, las microesferas pueden emplearse bien en estado seco, como una torta de filtro húmeda, bien como una suspensión acuosa viscosa. Generalmente, a fin de mantener las deseadas características de viscosidad y de llevar al mínimo las bolsas de vapor debidas al vapor de agua, las microesferas se añaden secas o como una torta de filtro húmeda que contiene hasta el 50 por ciento en peso de agua. Generalmente es deseable incorporar dentro de la mezcla resó-lica curable de 1 a 50 por ciento en peso de las microesferas expandibles, y preferentemente de 3 a 10 por ciento en peso. Cuando se emplea un material de carga, es generalmente beneficioso emplear de 5 a 50 partes, y preferentemente de 10 a 30 partes, en peso del material de carga inorgánico, que beneficiosamente es un material de carga inorgánico, celular, tal como la perlita expandida. Las partes son partes en peso por cien partes en peso de la resina resólica. La densidad final de la espuma resólica curada que contiene microesferas dependerá en parte

408 148



de la concentración de las microesferas, de la temperatura de reacción alcanzada durante el curado de la composición espumable, de la restricción mecánica impuesta a la resina durante el curado y del
5 volumen de la composición espumable colocada dentro del molde en relación con el volumen del molde. Para densidades más bajas, se emplean proporciones más grandes de microesferas; en tanto que para densidades más elevadas, se emplean proporciones
10 más pequeñas.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15

Una resina resólida de fenol/formaldehído se prepara de la siguiente manera:

20

(A) Se coloca en una vasija de reacción, de vidrio, equipada con un refrigerante de reflujo y un agitador, una carga de 188 gramos (2 moles) de fenol, 243 gramos de disolución acuosa de formaldehído al 37 por ciento en peso (3 moles) y 1,88 gramos de hidróxido sódico en escamas como catalizador.

25

La mezcla se agita y se calienta a 65° C durante 6 horas, y luego se neutraliza a pH alrededor de 7,0

23.11.72

408148

29



con ácido oxálico. La mezcla neutralizada se agita y se calienta bajo presión reducida; es decir, a presión subatmosférica, en tanto que se eliminan los ingredientes volátiles, incluyendo el agua, para dejar un residuo o producto que consta de, aproximadamente, 80 por ciento en peso de resina resó-
lica y de, aproximadamente, 20 por ciento de agua. El producto tiene una viscosidad de 6.000 centipoises a 25° C.

10 (B) Se emplean microesferas resinosas sintéticas, expandibles. Las microesferas tienen una cubierta externa polímera, de un polímero de 75 por ciento en peso de cloruro de vinilideno y 25 por ciento en peso de acrilonitrilo, y contienen, simétricamente encapsulado en ellas como una fase
15 distinta y separada, alrededor de 20 por ciento en peso de isobutano.

(C) Se prepara una mezcla catalizadora que es una mezcla de 1:1 en volumen de ácido clorhídrico concentrado y de etilenglicol. Se prepara una
20 composición espumable, endurecible, mezclando rápidamente 450 partes en peso de la resina de fenol/formaldehído descrita anteriormente; 45 partes en peso de catalizador y 5,4 partes en peso del copolímero de bloques de óxido de alcohileno y alcohilsilano des

25

21.11.72

408 148 29



crito anteriormente, disponible comercialmente bajo el nombre registrado "DC 193". Los componentes se mezclan a mano, agitando a mano según el orden de resina resólica, copolímero silánico, microesferas y catalizador. Después de la mezcla suave a mano, los ingredientes se mezclan durante unos 30 segundos con un agitador mecánico del tipo de hélice, de elevada velocidad. Inmediatamente se transfiere al molde la mezcla de espuma, se cierra el molde y se coloca en una estufa de aire que tiene una temperatura de 70° C, y se permite que se cure durante un período de una hora. Al sacar el molde, y la espuma de él, la espuma resultante tiene una densidad de 681,6 g/l; el examen microscópico de una sección de la espuma indica que las celdillas son esféricas y 100 por cien cerradas, teniendo diámetros que varían desde unas 40 a 50 micras. La evaluación mecánica de la espuma indica una resistencia a la compresión de 197,75 kg/cm², y un módulo de compresión de 3.241 kg/cm². La espuma resultante tiene una textura y un aspecto físico general muy similares a los de la madera, pero sin las características direccionales impartidas por las células alargadas de la madera.

25

21.11.72



408 148

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con las excepciones de que se alteran las cantidades del resol de fenol/formaldehido y de microesferas.

Los resultados se exponen en la Tabla

1.

10

TABLA I
FORMULACIONES DE ESPUMAS

Muestra	Resol	Microesferas	DC 193	Catalizador	Porcentaje
Número	gramos	expandibles	gramos	cc (1)	en peso de
		gramos	gramos		microesferas (2)
15	40	27	0,48	1,6	67,5
	90	60	1,08	3,6	66,5
	180	36	2,16	5,6	20
	180	30	2,16	8,4	16,7
20	240	30	2,88	11,2	12,5
	360	30	4,3	16,8	8,35
	450	30	5,4	21,0	6,7

(1) Catalizador de ClH descrito en el Ejemplo 1.

(2) Basado en resol.

408 148

29



Las propiedades físicas de las espumas se exponen en la Tabla II, a continuación.

5

TABLA II

PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESPUMAS REGISTRADAS EN LA TABLA I

Muestra Número	Densidad D g/l	Compresión Resistencia		Flexión Resistencia		Dureza (1) kg	Porcentaje de celdillas abiertas
		a la dulo de kg/cm ²	Mó kg/cm ²	a la dulo de kg/cm ²	Mó kg/cm ²		
10	1	86,4	3,2	112	--	--	30,8
	2	161,6	12,6	477,8	--	--	0
	3	198,4	17,5	1290	--	--	0
	4	270,4	30,8	1015	34	2009	17,7
	5	364,8	59,15	1697,5	50	2751	25,9
15	6	564,8	121,1	2.625	83	5145	69,9
	7	660,8	190	3185	133	7000	117,5

(1) 10 % de penetración de la bola.

La muestra 1 tiene 30 por ciento de celdillas abiertas, y cerradas y esféricas las restantes celdillas. Las muestras 2-7 tienen celdillas que están completamente cerradas, son esféricas y tienen alrededor de 40 a 50 micras de diámetro. Cada muestra tiene una superficie exterior que muestra una reproducción excelente de la superficie del molde en detalle.

25

21.11.72

408148



EJEMPLO 3

5 A efectos comparativos, se preparan dos
espumas de resina resólida de fenol/formaldehído,
una con microesferas y otra sin microesferas, en la
que se emplea un agente de soplado convencional. Se
seleccionan las siguientes formulaciones para propor-
cionar espumas de aproximadamente igual densidad.
10 La Muestra A contiene microesferas; la Muestra B con-
tiene un agente de soplado convencional. Las compo-
siciones espumantes y los materiales empleados son
idénticos a los del Ejemplo 1, con la excepción de
que en la Muestra B las microesferas son reempla-
15 das por triclorotrifluoroetano. La formulación de la
Muestra A es de 300 gramos de resina resólida; 3,6
gramos de copolímero de bloques de alcohol-silano;
30 gramos de microesferas de cloruro de vinilideno
y de acrilonitrilo, y 12 centímetros cúbicos de ca-
20 talizador. La Muestra B es de 320 gramos de resina
resólida; 3,84 gramos de copolímero de bloques de
alcohol-silano; 10 centímetros cúbicos de triclorotri-
fluoroetano, y 12,9 centímetros cúbicos de cataliza-
dor. Puesto que la pérdida de peso en el curado de
25 la Muestra B es substancialmente mayor que en el de

21.11.72

408 148



la Muestra A, se emplea una cantidad mayor de resina resólica. Después del moldeo, se elimina la superficie de todas las caras de las muestras rectangulares de espuma. Cada muestra se somete a un curado posterior en una estufa de aire en circulación, a 70° C, durante 128 horas. La Muestra A indica una pérdida del 9 por ciento del peso original; la Muestra B indica una pérdida del 19 por ciento del peso original, y la densidad resultante de ambas espumas después del curado en aire caliente es de 432 g/l. La Muestra A, que contiene microesferas expandibles, tiene una resistencia a la flexión de 71,8 kg/cm², y una dureza, para una penetración de la bola del 10 por ciento, de 73,5 kg; en tanto que la espuma sin microesferas tiene una resistencia a la flexión de sólo 50,4 kg/cm², y una dureza, para una penetración de la bola del 10 por ciento, de 37,6 kg. La espuma que contiene microesferas tiene celdillas completamente cerradas, de unas 40 a 50 micras de diámetro, y está exenta de macrohuecos mayores. La Muestra B tiene 14,8 por ciento de celdillas abiertas, con un número substancial de macrohuecos. Al seccionar las dos espumas con una cuchilla delgada y afilada, las virutas procedentes de la Muestra A permanecen intactas y se asemejan a viru-

408148



tas de madera, mientras que la Muestra B tiende a
fracturarse en fragmentos quebradizos, como de pol-
vo. El examen microscópico de las muestras indica
que la Muestra A tiene celdillas esféricas, de su-
5 superficies rugosas, de 40 a 50 micras de diámetro,
aparentemente empotradas en una matriz fenólica rí-
gida. La Muestra B tiene celdillas grandes, que po-
seen muchas paredes perforadas, y de configuración
rugosa e irregular.

10

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento general del
Ejemplo 1 con la siguiente formulación y con la sus-
15 titución del catalizador de ácido clorhídrico y gli-
col por una disolución acuosa de ácido fosfórico al
85 por ciento: 300 gramos de resina resólica; 3,6
gramos de copolímero de bloques de alcohol-silano; 90
gramos de microesferas expandibles, y 24 centímetros
20 cúbicos de ácido fosfórico del 85 por ciento en peso
(15 por ciento de agua). La mezcla espumable se trans-
fiere luego al molde, que está calentado previamente
a 80° C, y se cura en una estufa de aire circulante
a 80° C, durante 2,5 horas. La espuma resultante tie-
25 ne una densidad de 565 g/l; las celdillas son de for-

21.11.72

408 148



ma esférica y tienen un diámetro de unas 40 a 50 micras. Alrededor del 0,5 por ciento de las celdillas están abiertas. La evaluación de las propiedades físicas de la espuma es como sigue: resistencia a la
5 compresión, 101,5 kg/cm²; módulo de compresión, 2.716 kg/cm²; resistencia a la flexión, 100,8 kg/cm²; módulo de flexión, 5.635 kg/cm²; la dureza, para una penetración de la bola del 10 por ciento es de 79,8 kg.

10

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4, con la excepción de que se añaden 30 gramos de
15 serrín de madera. El serrín pasa a través de un tamiz de 100 micras de abertura. La espuma resultante indica el 1 por ciento de celdillas abiertas; tiene una densidad de 593,6 g/l; una resistencia a la compresión de 106,8 kg/cm²; un módulo de compresión
20 de 2.548 kg/cm²; una resistencia a la flexión de 88 kg/cm²; un módulo de flexión de 6.084 kg/cm²; y una dureza, para una penetración de la bola del 10 por ciento, de 83 kg.

408148

29 NOV 1972

EJEMPLO 6

Empleando el procedimiento general del
Ejemplo 1 y una temperatura de curado de 75° C, se
mezcla la siguiente formulación de espuma en el or-
den mostrado: 300 gramos de resina resólica de fe-
nol/formaldehido; 3,6 gramos de copolímero de blo-
ques de alcohol-silano; 90 gramos de microesferas
expandibles; 14 mililitros de una mezcla 1:1 de áci-
do clorhídrico acuoso y de etilenglicol; y 30 gra-
mos de fibras de vidrio cortadas, que tienen una
longitud de 0,635 cm. La mezcla espumante se cura
en una estufa de aire circulante a 75° C, durante
una hora. La espuma resultante tiene 3 por ciento
de celdillas abiertas; una densidad de 597 g/l; una
resistencia a la compresión de 123 kg/cm²; un módu-
lo de compresión de 2.786 kg/cm²; una resistencia
a la flexión de 140,7 kg/cm²; un módulo de flexión
de 8.799 kg/cm²; y una dureza, para una penetración
de la bola del 10 por ciento, de 80 kg.

EJEMPLO 7

Empleando el procedimiento general del
Ejemplo 1, se prepara una espuma en la que se utili-

21.11.72

408148



za la siguiente formulación, mezclándose los compo-
nentes en el orden mostrado: 427,5 gramos de resi-
na de fenol/formaldehido; 22,5 gramos de microes-
feras expandibles; 5,12 gramos de copolímero de blo-
ques de alcohsililano; 20 centímetros cúbicos de una
5 mezcla 1:1 en volumen de ácido clorhídrico concen-
trado acuoso y de etilenglicol. La mezcla se colo-
ca en el molde, que está calentado previamente a 80°
C, y se cura en una estufa de aire circulante a 80°
10 C, durante un período de 2 horas. Las propiedades
físicas de la espuma resultante son como siguen:
4,2 por ciento de celdillas abiertas; densidad, 650
g/l; resistencia a la compresión, 27 kg/cm²; módulo
de compresión 3.290 kg/cm²; resistencia a la fle-
15 xión, 104 kg/cm², módulo de flexión, 9.086 kg/cm²;
dureza, para una penetración de la bola del 10 por
ciento, 100 kg.

EJEMPLO 7-A

20 Empleado el procedimiento general del
Ejemplo 1, se prepara una espuma en que se utiliza
la siguiente formulación: 30 gramos de resina resó-
lica, fenólica, que tiene una viscosidad de 100.000
25 centipoises y que contiene 10 por ciento en peso de

408148

29



agua; 0,36 gramos del copolímero de bloques de alcohol
silano; 0,1 centímetro cúbico de una mezcla 1:1 en
volumen de ácido clorhídrico y etilenglicol; y 3 gra
mos de microesferas resinosas, sintéticas, expandi-
5 bles, que tienen una cubierta polímera externa de
poli-metacrilato de metilo y que contienen neopenta-
no como agente de soplado. La resina resólica y el
copolímero de bloques silánico se mezclan entre sí
y se calientan a 50° C. La mezcla de ácido clorhídri
10 co y de etilenglicol, y las microesferas, se mezclan
en ese orden a mano, y la mezcla se coloca en una es-
tufa de aire, a 80° C, durante un período de 30 minu-
tos. Al sacarlo de la estufa, se rompe la pieza mol-
deada de espuma, y la superficie rota se examina al
15 microscopio. La superficie resulta ser mayormente una
pluralidad de microesferas expandidas, encapsuladas
dentro de la matriz de resina fenólica. La espuna tie-
ne una densidad de 320 g/l.

20 EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo
7 con la excepción de que se emplean 20,25 gramos de
microesferas expandibles y 2,25 gramos de microesfe-
25 ras expandidas. La espuma resultante tiene 3 por cien

21.11.72

408148



to de celdillas abiertas; una densidad de 677 g/l;
resistencia a la compresión, 24,5 kg/cm²; módulo de
compresión, 3.346 kg/cm²; resistencia a la flexión,
116 kg/cm²; módulo de flexión, 9.674 kg/cm²; dureza,
5 para una penetración de la bola del 10 por ciento,
140 kg.

EJEMPLO 9

10 Se prepara un núcleo de espuma para un
panel mezclando 150 gramos de la resina resólica del
Ejemplo 1 con 30 gramos de las microesferas expandi-
bles del Ejemplo 1 y 7 centímetros cúbicos de una
mezcla 1:1 en volumen de ácido clorhídrico concen-
15 trado con etilenglicol. Los ingredientes se mezclan -
mediante un agitador mecánico del tipo de hélice du-
rante 30 segundos, y se colocan en un molde; el mol-
de cerrado se coloca en una estufa de aire a 80º C,
durante 2 horas, para permitir que la composición de
20 espuma se cure y se endurezca. La densidad de la espu-
ma es de 264 g/l. Se corta la espuma en una pluralidad
de secciones de 2,54 cm de espesor. Se coloca sobre
la superficie de la espuma fenólica una esterilla de
fibra de vidrio, asequible comercialmente, impregna-
25 da de poliéster sin curar, que pesa alrededor de 21

408148

29



gramos, y se cura a temperatura ambiente empleando un catalizador de peróxido. El material compuesto de espuma resultante tiene una densidad de 384 g/l.

5 EJEMPLO 10

Se recubre una porción de la espuma - preparada en el Ejemplo 9 con una esterilla de fibra de vidrio impregnada de resol de fenol/formaldehido, aplicada a cada una de las superficies principales de la muestra de 2,54 cm de espesor, y se cura a temperatura ambiente empleando como catalizador una mezcla 1:1 de ácido clorhídrico concentrado y de etilen glicol. La densidad del material compuesto de espuma es de 448 g/l.

EJEMPLO 11

Se cubre una placa de madera tallada con una goma de silicona asequible comercialmente, que se vulcaniza a temperatura ambiente. Se deja que la goma se vulcanice bajo las condiciones ambientes durante 24 horas. Se arranca de la placa de madera la goma de silicona vulcanizada para proporcionar un molde de la superficie tallada. Se prepara una composición de

21.11.72

408 148

29



espuma empleando 60 partes en peso de la resina re-
sólida utilizada en el Ejemplo 1; 0,72 partes en pe-
so del copolímero de bloques de silicona empleado
previamente; 6 partes en peso de las microesferas
5 expandibles empleadas en el Ejemplo 1; y 2,8 partes
en peso de una mezcla de 1 parte de ácido clorhídri-
co concentrado y 1 parte de etilenglicol. Los ingre-
dientes se mezclan a mano, en el orden indicado, du-
rante unos 30 segundos, con un agitador mecánico de
10 elevada velocidad. La mezcla se coloca en el molde
de goma de silicona, que ha sido calentado previa-
mente a 70° C. La porción abierta del molde, corres-
pondiente a la parte posterior de la placa, se cubre
con una lámina de polipropileno y se lastra para for-
15 mar un molde cerrado. El molde y el contenido se man-
tienen durante una hora a 70° C; subsiguientemente
se enfrían y se arranca la goma de silicona de la pie-
za moldeada de espuma. La pieza moldeada de espuma
tiene celdillas finas, uniformes, y una superficie
20 que muestra una buena reproducción del detalle del
molde. La espuma tiene una densidad de 400 g/l -
aproximadamente. Cuando se repite el procedimiento
anterior, con la excepción de que la resina se ca-
lienta a 50° C antes de la mezcla con los restantes
25 componentes de la formulación, la espuma se cura en

21.11.72

408 148

29



ma de silicona se calienta a 70° C, y rapidamente
se añade la formulación que forma la espuma. El mol
de es soportado por una caja de madera para evitar
la distorsión. La pieza moldeada se cura durante
5 una hora a 70° C. Al enfriarse a la temperatura am-
biente, la pieza moldeada de espuma tiene un aspec-
to notablemente semejante a madera y muestra una ex-
celente reproducción detallada del grano de la made-
ra. La densidad es de 608 g/l aproximadamente, y la
10 pieza moldeada es dimensionalmente estable. Después
de permanecer durante 50 días a temperatura ambiente,
la puerta muestra una pérdida de peso de 1,6 por -
ciento, la cual se cree que es debida enteramente a
la pérdida de agua. No se observa alabeo o distorsión
15 importantes. Cuando se repite el procedimiento prece-
dente con la excepción de que la pieza moldeada se
saca inmediatamente del molde, se pesa y se coloca
en una estufa de aire a 80° C, durante períodos de
24, 72 y 168 horas, y se determina la pérdida de peso
20 en esos tiempos y, nuevamente, después de 50 días a
temperatura ambiente, se obtienen los datos expues-
tos en la Tabla III.

408148



TABLA III

Densidad y pérdida de peso de puertas de armario, de
espuma, después del envejecimiento a 80° C y a la
temperatura ambiente

Muestra N°	Densidad inicial de la espuma g/l	Tiempo de curado en el molde a 70° C	Tiempo del curado posterior a 80° C	Porcentaje de pérdida de peso después del curado posterior de 50 días *	
5	7400-28-1	592	1 hr.		1,6
	-29-5	624	1 hr.	24 hr.	3,5 4,55
10	-29-3	608	1 hr.	72 hr.	5 5,6
	-30-1	624	1 hr.	168 hr.	8,3 8,6

* El porcentaje total de pérdida de peso después de 50 días incluye la pérdida de peso durante el curado posterior.

15

En ningún caso se observa cambio dimensional o alabeo. Cuando se repiten los anteriores experimentos empleando un material de carga finamente dividido, que incluye fibras de vidrio de 0,635 mm de largo, serrín, fibras de poliéster, fibras de acrilonitrilo, negro de humo finamente molido, etc., hasta alrededor del 20 por ciento del peso total de la formulación, se obtienen resultados similares. Cuando se emplean resinas resólicas que tienen viscosidades de 200 a 200.000 centipoises a 25° C, y de 3 a 25 por ciento de agua, se obtienen resultados proporcionados. Cuando se utilizan otras microesferas expandibles que cum-

22.11.72

408148

29



2

plen los requerimientos especificados anteriormente,
se obtienen también resultados proporcionados.

EJEMPLO 13

5

Se prepara una espuma de resina de fe
nol/formaldehido empleando los componentes (A), (B)
y (C) del Ejemplo 1, y además microesferas sopladas
de arcilla que tienen un tamaño de partículas de 300
10 micras aproximadamente y una densidad aparente de 720
g/l aproximadamente. Las microesferas de arcilla son
principalmente monocelulares. Se prepara una composi-
ción espumable, endurecible, mezclando rápidamente
240 partes en peso de la resina de fenol/formaldehido
15 descrita anteriormente; 9,6 partes en peso de perolo-
roetileno; 2,88 partes en peso del agente tensioac-
tivo de glicol y silicona, asequible comercialmente
con el nombre registrado "DC 193"; 30 partes en pe-
so de las microesferas resinosas, sintéticas, expan-
20 dibles, descritas anteriormente; y 11,2 partes en
peso del catalizador de ácido clorhídrico y glicol.
La mezcla se agita a mano hasta la adición del cata-
lizador como último componente, y se agita durante
30 segundos con un agitador mecánico de elevada ve-
25 locidad. Se coloca la mezcla en un molde metálico ce-

rrado, forrado de polipropileno, calentado previamente, que es mantenido en una estufa de aire caliente circulante a 80° C, durante un período de 2 horas. Se saca el molde de la estufa, y se extrae del molde la pieza moldeada y curada. Se separa una -
5 sección de la pieza moldeada y se examina con un microscopio óptico. Las microesferas de arcilla están distribuidas uniformemente y adheridas firmemente a la matriz fenólica. La espuma resultante tiene una
10 densidad de 502 g/l; una resistencia a la compresión de 57 kg/cm²; y una resistencia a la flexión de 70 kg/cm². La espuma consta de celdillas cerradas y no es quebradiza ni desmenuzable, tiene una superficie dura y es resistente al choque y a la penetración
15 de objetos punzantes.

EJEMPLO 14

Empleando el procedimiento del Ejemplo
20 1, se prepara una pluralidad de muestras en que se utiliza la formulación expuesta en la Tabla IV siguiente.

408148



TABLA IV

Muestra	Resol	Tricloro- trifluo- retano	Microesferas expandibles	DC 193	Cata- lizador	Arcilla tipo caolín	
Nº	gramos	cc	gramos	gramos	cc	gramos	
5	1	120	-	36	1,44	5,6	40
	2	120	-	36	1,44	5,6	40
	3	120	6	--	1,44	5,6	40

razón volumétrica 1/1 de HCl conc./etilenglicol.

Las muestras 1 y 2 son duplicados hechos para demostrar
la reproducibilidad.

Las propiedades físicas de las espumas hechas a
partir de las anteriores formulaciones están registradas
en la Tabla V.

TABLA V

Muestra	Densidad	Flexión		Porcentaje de	Penetración	
Nº	g/l	Resistencia	a la Mó-	celdillas	del 10 %	
		dulo de	culo de	abiertas	de la bola	
		kg/cm ²	kg/cm ²		kg	
20	1	238	19	1208	17	12
	2	246	19	1070	11	15
	3	209	6,7	343	65	3,3

El examen de las Muestras 3 y 2 con un mi-
croscopio electrónico de exploración minuciosa india



que la Muestra 3 tiene un tamaño relativamente grande que es desmenuzable, en tanto que en la Muestra 2 se ponen de manifiesto pequeñas celdillas esféricas, uniformes, que tienen partículas de arcilla distribuidas uniformemente por toda la matriz fenólica curada.

EJEMPLO 15

10 Se repite el procedimiento general del ejemplo 1 empleando 120 partes en peso de resina resólica; 1,44 partes en peso del agente tensioactivo de glicol y silicosa; 56 partes en peso de las microesferas expandibles de cloruro de vinilideno; 5,6
15 centímetros cúbicos del catalizador de ácido clorhídrico/etilenglicol de razón 1:1; y 60 partes en peso de cubos de espuma cerámica que miden alrededor de 1,27 cm de arista y que tienen una densidad de 192 g/l aproximadamente. Los cubos cerámicos se calientan
20 previamente a 75° C; los restantes ingredientes se mezclan agitando a mano, y los cubos cerámicos se añaden como el último ingrediente. La mezcla resultante se coloca en un molde metálico forrado de polipropileno, que está calentado previamente a -
25 75° C, y el molde se calienta en una estufa de aire

408148



circulante a 75° C, durante un período de una hora.

El material mixto de espuma resultante es de excelente calidad, no desmenuzable, con buena adherencia entre los cubos cerámicos y la espuma. El material mixto de espuma tiene una densidad de 283 g/l; una resistencia a la compresión de 18,4 kg/cm², y un módulo de compresión de 751 kg/cm². A efectos comparativos, se prepara una mezcla similar en la que se suprimen las microesferas y se sustituyen por triclorotrifluoretano, asequible comercialmente con el nombre de fábrica de Freon 113. La espuma resultante es muy desmenuzable y muestra una pobre unión a los cubos cerámicos.

15 EJEMPLO 16

Empleando la resina resólica, el catalizador y las microesferas expandibles del Ejemplo 1, se preparan espumas en las que se utilizan microesferas y la formulación convencional de espuma resólica, usándose en cada muestra una arcilla semejante. Las formulaciones se muestran en la Tabla VI siguiente.

408 148

29



TABLA VI

5	Mues- tra Nº	Resol gramos	Tricloro- trifluo- retano cc	Microes- feras espan- dibles DC gramos	193 gramos	Cata- lizador cc	Microesfe- ras de ar- cilla en espuma gramos
	1	120	-	36	1,44	5,6	40
	2	120	6		1,44	5,6	40

10 * Razón volumétrica 1:1 de HCl conc./etilenglicol.

Los ingredientes en cada una de las mues-
 15 tras anteriores se mezclan agitando a mano, se curan en
 un molde metálico, forrado de propileno, previamente ca-
 lentado, en una estufa de aire circulante a 75° C duran-
 te un período de 2 horas. Las propiedades físicas de
 las espumas están determinadas después del curado, y se
 20 exponen en la Tabla VII. La muestra 2 exhibe una pobre
 unión de la arcilla a la matriz de resina.

22.11.72

- 39 -

403 148



TABLA VII

Muestra Nº	Densidad g/l	Compresión Resistencia a la M6- dulo de kg/cm ²	Porcentaje de celdillas abiertas	Penetración del 10 % de la bola kg
1	247	19 770	6,2	11,4
2	253,6	10,5 455	53,7	7,7

10 EJEMPLO 17

Se prepara una pluralidad de formulaciones de resinas resólicas generalmente como se expone en el Ejemplo 1, empleando la misma resina resólica, las mismas microesferas expandibles, el mismo catalizador y el mismo agente tensioactivo, con diferentes tipos y variedades de arcilla. Las formulaciones se exponen en la Tabla VIII.

20

TABLA VIII

Muestra Nº	Resol gramos	Microes- feras ex- pandibles gramos	DC 193 gramos	Cata- lizador cc	Gramos / forma y tamaño de la arcilla (2)
1	120	36	1,44	5,6	40/ Aglomerado 1.000 micras

25

22.11.72



TABLA VIII

	Muestra Nº	Resol gramos	Microes- feras ex- pandibles gramos	DC 193 gramos	Cata- lizador cc	Gramos / forma y tamaño de la arcilla (2)
5	2	120	36	1,44	8	40 / Gránulos de arcilla 500 - 1000 micras
	3	120	36	1,44	5,6	70 / Microesfe- ras de espuma de arcilla 300 micras
10	4	120	36	1,44	5,6	70 / Cuentas de arcilla 500 micras
	5	120	36	1,44	5,6	120 / Microes- feras de espuma de arcilla 300 micras
15	6	90	24	1,08	4,2	90 / Microesfe- ras de espuma de arcilla 300 micras

(1) Razón volumétrica 1:1 de HCl conc./ etilenglicol

(2) Arcilla Milford Silt en la forma indicada

20 Los ingredientes para cada una de las mues-
tras anteriores se mezclan a mano y se curan en un mol-
de metálico, a 70° C, en una estufa de aire circulante
durante un período de 2 horas. Después del curado, se
enfrian las espumas a temperatura ambiente y se deter-
minan las propiedades físicas. Los resultados están ex-

408 148

29



puestos en la Tabla IX.

TABLA IX

5	Muestra Nº	Densidad g/l	Compresión		Flexión		Porcentaje de celdillas abiertas	Penetración del 10 % de la bola kg
			Resistencia a la M6- dulo de kg/cm ²	M6- dulo de kg/cm ²	Resistencia a la M6- dulo de kg/cm ²	M6- dulo de kg/cm ²		
	1	242	21	910	19	1379	0	16
	2	264	20	1330	21	1097	0	15
	3	261	17,5	651	18	1015	2,9	12
10	4	296	19	705	26,6	1593	0,7	16
	5	344	22	980	16	1162	19,5	16,6
	6	285	14	528	14	819	15,5	11

15 EJEMPLO 18

Se prepara una pluralidad de muestras de espuma y se evalúan en cuanto al aislamiento a temperaturas elevadas empleando las formulaciones expuestas en la Tabla X.



TABLA X

	Muestra Nº	Resol (1) gramos	Microes- feras expan- dibles gramos	DC 193 gramos	Catali- zador (2) cc	Caolín gramos	Microesfe- ras de arci- lla en es- puma (3) gramos
5	1	1728	518	20,8	80,6		288
	2	1728	518	20,8	80,6		576
	3	1728	518	20,8	80,6	216	
	4	1728	518	20,8	80,6	432	
10	5	1728	259	20,8	80,6		288
	6	1728	259	20,8	80,6		576

(1) La resina resólica tenía una viscosidad de 2.800 centipoises.

(2) Razón volumétrica 1/1 de HCl/etilenglicol.

15 (3) Partículas de 300 micras.

20 Las muestras se preparan mediante mezclado en un mezclador mecánico del tipo de amasador, y se curan en un molde de madera forrado de polipropileno que tiene una cavidad de 30 x 30 x 10 cm en profundidad. Los moldes se curan en una estufa de aire durante un período de una hora, y las muestras de espuma se extraen y se evalúan en cuanto a sus propiedades físicas. Los resultados están expuestos en la Tabla XI.

408 148



TABLA XI

Mue- stra Nº	Densi- dad g/l	Resis- tencia a la flexión kg/cm ²	Penetra- ción del 10 % de la bola kg	Porcen- taje de cel- dillas abiertas	Por- centaje de pér- dida de peso (1)	Tiem- po de combus- tión (2) segundos	Factor "K" (3)	
5	1	205	19	19	0	0,4	720	0,845
	2	184	16	16	0	0,59	720	0,845
	3	197	18	13	0	0,4	720	0,965
	4	189	19,6	14	0	0,38	720	1,02
10	5	203	23	24	0	1,1	720	0,924
	6	214	21	16	2,6	1,2	720	1,14

(1) % de Pérdida de Peso - El porcentaje de pérdida de peso se determina de acuerdo con el Ensayo de Volteo ASTM 421-61, en el que 12 cubos de 2,54 cm de un material a ser evaluado, juntamente con 24 cubos de roble de 1,9 cm, se colocan en una caja cerrada y se hacen girar a 60 revoluciones por minuto durante 60 minutos. Las muestras se pesan antes y después del volteo.

(2) Tiempo de combustión - Determinado de acuerdo con el procedimiento expuesto en el Ensayo de Penetración del Bureau of Mines de EE.UU., Document 6366, en el que muestras de espuma de 15 x 15 x 2,54 cm se exponen a una llama que tiene una temperatura de $1.057^{\circ} \text{C} \pm 14^{\circ}$ en un punto a 5 cm de la boquilla del mechero, y la cara de la muestra de espuma a 2,54 cm de la boquilla. El

22.11.72

408148

29 NO



tiempo de combustión es el período de tiempo inferior a 12 minutos requerido para la ignición de un trozo de papel sobre el lado de la espuma alejado de la llama.

- 5 (3) K = Valor de la conductividad térmica expresado en Calorías, gramo-(15° C)/(seg.)(cm²) (°C/cm) $\times 10^{+4}$.

A efectos comparativos, se preparan dos
10 muestras de espuma fenólica convencional que contienen arcilla, de una manera generalmente similar, con la excepción de que en ambos ejemplos se sustituyen los 518
gramos de microesferas expandibles por 86,4 centímetros cúbicos de Freon 113. Por lo demás, la formulación
15 es idéntica a las Muestras 1 y 2. Debido a la presencia del agente de soplado a base de hidrocarburo fluorado volátil, las muestras se curan en un molde calentado previamente, a 50° C, durante una hora. La muestra contiene 288 gramos de microesferas de arcilla en forma de
20 espuma, y tiene un tiempo de combustión de 343 segundos. La muestra con 576 gramos de microesferas de arcilla en forma de espuma tiene un tiempo de combustión de 520
segundos. El porcentaje de pérdida de peso es 10 veces superior al de las Muestras 1-6, y la espuma es una
25 puma con el 100 por cien de celdillas abiertas.

22.11.72

408 148 29



EJEMPLO 19

Se prepara una espuma resólica, fenólica,
ca, compuesta empleando la siguiente formulación: 120
5 partes en peso de resol que tiene una viscosidad de -
10.000 centipoises aproximadamente; 1,44 partes en
peso del copolímero de bloques de alcoholisilicona;
12 partes en peso de las microesferas expandibles del
Ejemplo 1; 12 partes en peso de arcilla tipo caolín;
10 y 9,6 partes en peso de ácido fosfórico. Los ingre-
dientes se mezclan en el orden anterior por agitación
a mano, y la mezcla se coloca en un molde calentado
a 80° C. El molde se coloca en una estufa a 80° C,
durante un período de 3 horas. La espuma resultante
15 es ligeramente coloreada, tiene una densidad de 160
g/l aproximadamente, y no es combustible por exposi-
ción a la llama.

EJEMPLO 20

20

Se prepara una espuma de resina resólica
empleando los siguientes componentes: 1.728 gramos
de resina resólica; 20,8 centímetros cúbicos de agen-
te tensioactivo a base de copolímero de bloques de
25 alcoholisilicona; 175 centímetros cúbicos de Freon 113;

22.11.72



120 centímetros cúbicos de una mezcla 1:1 de ácido
clorhídrico y etilenglicol, como catalizador. La mez-
cla de espuma se coloca en un molde metálico y se cu-
ra a 75° C durante 2 horas. Se corta de la pieza mol-
5 deada una porción de la espuma de 25,4 x 25,4 x 2,54
cm de espesor. La muestra de espuma tiene una densi-
dad de 32 g/l aproximadamente. Se prepara una segun-
da espuma resólica empleando 150 gramos de resina -
resólica; 22 gramos de las microesferas expandibles de
10 cloruro de vinilideno, del Ejemplo 1; 6 centímetros
cúbicos de un catalizador que consta de partes iguales
de ácido clorhídrico concentrado y de etilenglicol; y
56 gramos de arcilla tipo caolín. La mezcla se vier-
te dentro de un marco metálico de 22,9 x 22,9 x 0,8 cm
15 de profundidad situado sobre la superficie de la es-
puma de 25,4 x 25,4 x 2,54 cm, y se cura a 80° C du-
rantes una hora aproximadamente; la espuma compuesta
se somete al ensayo de espuma del Ejemplo 6. La espu-
ma que contiene arcilla no arde después de 12 minutos
20 de exposición.

EJEMPLO 21

Se prepara una composición que forma es-
25 puma resólica empleando los siguientes ingredientes:
22.11.72

408 148 29



120 gramos de la resina resólica descrita anterior-
mente; 1,44 gramos del agente tensioactivo de copo-
límero de bloques de alcohol silano; 36 gramos de las
microesferas expandibles de cloruro de vinilideno
5 del Ejemplo 1; 5,6 centímetros cúbicos de una mez-
cla 1:1 de ácido clorhídrico y etilenglicol, como
catalizador; y 20 gramos de vermiculita soplada. La
vermiculita se muele y se parte en trozos con un ta-
maño de partículas inferior a 0,32 x 0,64 x 0,64 cm.
10 Las partículas se calientan en una estufa de aire
a 80° C durante 30 minutos. Los ingredientes de la
espuma, con la excepción de la vermiculita, se mez-
clan en el orden dado. Las partículas de vermiculi-
ta se añaden y se mezclan como el último ingrediente,
15 y luego se coloca la mezcla espumable en un molde
que está calentado previamente a 80° C. Después se
coloca el molde en una estufa de aire circulante a
80° C, durante dos horas. Al sacar la espuma del mol-
de, se obtiene una espuma no desmenuzable, con buena
20 adherencia entre la espuma y la vermiculita. El ma-
terial compuesto de espuma y de vermiculita tiene -
una densidad de 237 g/l; una resistencia a la com-
presión de 13 kg/cm²; y un módulo de compresión de
812 kg/cm². El material compuesto pasa el Ensayo de
25 Combustión del Bureau of Mines de EE.UU. Cuando se

408148



5 repite el procedimiento anterior con la excepción de que se suprimen las microesferas y se emplea una cantidad similar de Freon 113, el producto es desmenuzable y tiene una pobre unión entre el polímero y las partículas de vermiculita.

EJEMPLO 22

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 21 con la excepción de que la vermiculita soplada se sustituye por 30 gramos de vermiculita expandible. Se determina de la manera usual que el producto es de excelente calidad, no desmenuzable, y que exhibe una buena unión entre las partículas de vermiculita expandible y la espuma. El material compuesto de espuma tiene una densidad de 245 g/l; una resistencia a la compresión de 19 kg/cm², y un módulo de compresión de 653 kg/cm². La espuma pasa el Ensayo de Combustión del Bureau of Mines de EE.UU. Las partículas de vermiculita se expanden con el calor y parece que forman una pantalla térmica sobre la superficie de espuma. Se prepara una formulación espumable con los siguientes ingredientes: 120 gramos de resina resólica; 36 gramos de las microesferas de cloruro de vinilideno del Ejemplo 1; 5,6 gramos

15
20
25

22.11.72

408 148

29



de una mezcla 1:1 de ácido clorhídrico y de etilen
glicol; 40 gramos de microesferas de arcilla; 10
gramos de fibras de vidrio cortadas. Los ingredien
tes se combinan en el orden expuesto, y se curan
5 de la manera expuesta en el Ejemplo 21. El mate-
rial compuesto de espuma es de excelente calidad,
no desmenuzable, y muestra una buena unión entre
las fibras de vidrio, la arcilla, las microesferas
y la espuma. El material compuesto de espuma tiene
10 una densidad de 282 g/l; alrededor del 100 por cien
de celdillas cerradas; una resistencia a la compre-
sión de 24 kg/cm²; un módulo de compresión de 910
kg/cm²; y pasa el Ensayo de Combustión del Bureau
of Mines de EE.UU.

15

EJEMPLO 24

Se preparan tres composiciones espuma-
bles; las formulaciones están expuestas en la Tabla
20 XII. Cada una de las formulaciones se coloca en un
molde que está calentado previamente a 75° C, y se
cura en una estufa de aire a 75° C, durante una ho-
ra. Cada uno de los moldes es de 91 cm de largo y
de una configuración para proporcionar una funda
25 de 5 cm de espesor para tuberías que tienen un diáme

22.11.72

408148



tro nominal de 10 cm. Las piezas moldeadas varían en densidad desde unos 240 hasta 320 g/l, exhiben una capa superficial de elevada calidad y son sumamente satisfactorias para la instalación de tuberías de vapor a elevada temperatura y de pequeños reactores.

TABLA XII

FORMULACION

Muestra Nº	Resol gramos	Microes- feras expan- dibles gramos	DC 193 cc	Cata- lizador cc	Caolín gramos	Microes- feras de arcilla en espuma gramos
10	2710	704	33	88		655
	2800	824	34	90	374	
15	2400	738	30	115		615

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Noviembre de 1971, bajo el número 196.746, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

22.11.72

403 148 29



centipoises a 25^a C.

3.- El procedimiento de la Reivindicación 1 o 2, caracterizado por el hecho de que las microesferas resinosas expandibles se emplean en una proporción de 1 a 50 por ciento en peso del peso combinado de la resina resólica y de las microesferas.

4.- El procedimiento de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la etapa de añadir filamentos reforzantes.

5.- El procedimiento de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la etapa de añadir una carga inorgánica finamente dividida en una proporción de 5 a 50 partes, por 100 partes de la resina resólica.

6.- El procedimiento de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que las microesferas expandibles están presentes en una proporción de 3 a 10 por ciento en peso, con respecto al peso de la resina resólica.

7.- El procedimiento de la Reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la carga, en forma de partículas, se emplea en una proporción de 10 a 30 partes en peso.

8.- Un procedimiento para la preparación de una espuma resolica, resinoso, sintética y

23.11.72

408 148

29



termoendurecible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 NOV. 1972

Madrid

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Foder

23.11.72

JGA.