



30

417904

Int. Cl. C01B

P.- 55,268

U.S. Serial No. 281.587

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 100 West Tenth Street, Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, con oficinas en 200 Bush Street, San Francisco, California, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESPUMAS A BASE DE AZUFRE"

(Clase Internacional C01b)

26 OCT. 1973



La presente invención se refiere a la producción continua de composiciones de azufre expandido.

La patente de los EE.UU. 3.337.355 cubre un método para producir espumas de azufre, que comprende en general las etapas de calentar azufre elemental hasta por encima de su punto de fusión, mezclar en el azufre fundido un agente estabilizador y un aumentador de la viscosidad, y formar burbujas en el azufre fundido, y enfriarlo por debajo de su punto de fusión. La formación de burbujas se consigue introduciendo en el azufre, que contiene el aumentador de viscosidad y estabilizador, una cierta cantidad de un agente de formación de espuma, tal como una mezcla de ácido fosfórico y carbonato sódico, o un agente de formación de espuma orgánico tal como N,N'-dinitrosopentametilén tetraamina. En la producción de espuma que se ilustra se introduce el agente de formación de espuma en el azufre fundido modificado, en un recipiente, y la espuma resultante es pasada desde el recipiente por un conducto, y depositada donde se desee.

Aunque este método para formar espuma de azufre puede ser adecuado para aplicaciones discontinuas (por cargas) y aquellas aplicaciones en que no es importante el carácter portátil del aparato, en ciertas aplicaciones, cuando se desea que el procedimiento sea continuo y/o que el aparato esté montado de forma móvil para depositar



una capa continua de espuma, tal como, por ejemplo, desde un camión que se mueve constantemente, es deseable que el mezclado del azufre fundido con el mejorador de viscosidad y el estabilizador sea independiente de la adición de agente de formación de espuma.

También es deseable aplicar un procedimiento continuo a la generación de otras espumas a base de azufre, tal como las ilustradas por las descritas en las solicitudes de patente de los EE.UU. nº 253.144 y 344.694, que emplean como materiales básicos de formación de espuma mezclas de azufre y polisulfuros aromáticos sustituidos en el anillo con hidroxilo o con amino. Las mezclas son expandidas y reticuladas por adición de un ácido orgánico, preferiblemente un ácido carboxílico, y un poliisocianato o poliisotiocianato. Dado que el polisulfuro aromático contiene grupos hidroxilo o grupos amino que reaccionarán con los isocianatos, se requiere la previa adición del ácido a la mezcla de azufre fundido-polisulfuro aromático. Adicionalmente, en muchos casos, los ácidos que se emplean son incorporados en las cadenas de polisulfuro; y cuando se añade poliisocianato la reacción produce CO_2 (o COS con poliisotiocianatos), causando la formación de espuma, y la reacción de los grupos carboxilo e isocianato de reticulación adicional del polímero por formación de amida (además de la formación de ureta-

26 OCT. 1973



no o ureido con los grupos hidroxilo y amino del polisul-
furo).

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se proporciona un método para la producción con-
tinua de espumas a base de azufre. Se mezcla azufre fun-
dido con los aditivos necesarios para la producción de es-
pumas estables, que proporcionen las propiedades adecua-
das de viscosidad y estabilidad. Estos materiales pueden
10 ser mezclados en forma fundida con el azufre licuado, o
pueden ser fundidos concurrentemente con el azufre. Se
introduce en la mezcla una cantidad secundaria de un com-
ponente productor de gas, para formar la formulación de
azufre. La formulación puede ser mantenida en forma fun-
15 dida, o puede ser enfriada y solidificada y transferida
al aparato de formación de espuma. En el procedimiento de
formación de espuma, la formulación que contiene al me-
nos 50% en peso de azufre y una cantidad secundaria de un
20 componente productor de gas es calentada en una primera
zona hasta el estado líquido, a una temperatura de 100
a 150°C. La formulación es transferida en estado líquido
a una segunda zona mantenida en el mismo intervalo de
temperatura, donde es mezclada con un agente de formación
25 de espuma que produce gas en combinación con el componen-



te productor de gas. La mezcla que contiene gas es retirada luego desde la segunda zona, a tal caudal que el tiempo de permanencia medio de la formulación en dicha segunda zona sea suficiente para producir gas, usualmente entre aproximadamente 0,1 y 3,0 segundos. Luego se deposita la mezcla donde se desee, y se la deja enfriar. Un corto tiempo a temperatura ambiente causará la solidificación de la espuma a un material de construcción rígido estable. Así puede ser depositada en formas para construcción, directamente sobre el terreno donde se necesiten plataformas para construcción, o puede ser puesta, por ejemplo, directamente en techos de viviendas y otras estructuras similares, para proporcionar aislamiento, o en cascos de embarcaciones para proporcionar flotación, y otros usos similares.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En una realización de la invención, la formulación de azufre fundida es pasada desde la primera zona, por una tubería de descarga, a la segunda zona (un mezclador dinámico), donde se mezcla el agente de formación de espuma con la mezcla, rápidamente por medios dinámicos tales como un agitador de accionamiento mecánico, agitación, agitación con gas inerte tal como nitrógeno, etc,



y a fondo, y la espuma resultante es descargada para ser depositada donde se desee.

5 En otra realización, la formulación de azufre fundida es pasada desde la primera zona a una segunda zona que comprende un mezclador estático en el que se introduce el agente de formación de espuma, y donde el material que pasa por placas deflectoras estáticas completa la operación de mezcla necesaria para la formación de espuma.

10 Los componentes productores de gas empleados con los materiales del tipo descrito en la patente de los EE.UU. nº 3.337.355 son sulfuros inorgánicos, usualmente sulfuros metálicos. Se incluyen los sulfuros de metal alcalino (grupo Ia) tales como sulfuro de litio, sulfuro sódico, sulfuro potásico; los sulfuros de metal alcalinoté
15 rreo (grupo IIa) tales como sulfuro de magnesio, sulfuro cálcico, sulfuro de estroncio, sulfuro de bario; sulfuros del grupo IIb incluyendo sulfuro de cinc; sulfuros del grupo IIIa incluyendo sulfuro de boro, sulfuro de aluminio, sulfuro de escandio, etc; sulfuros de metal de tran
20 sición incluyendo sulfuro de manganeso, sulfuros de hierro, sulfuro de cobalto, etc; y sulfuros del grupo Vb incluyendo sulfuros de fósforo, sulfuros de arsénico, sulfuros de antimonio y sulfuro de bismuto, etc. Se prefieren los sulfuros de fósforo. Los sulfuros de fósforo pueden
25 ser producidos in situ por introducción de fósforo elemen



tal en la formulación fundida. Diversos de los otros sulfuros pueden ser producidos de esta manera. Los sulfuros son incorporados en cantidad de aproximadamente 0,1 a 2,0 moles por 100 moles de azufre en la formulación.

5 Los agentes de formación de espuma que se emplean en el procedimiento relacionado con la patente de los EE.UU. nº 3.337.355 son dadores de protones, lo que comprende aquellos materiales que sean capaces de proporcionar un protón o protones bajo las condiciones de reacción de la segunda zona, es decir, temperatura de 100 a 10
150°C, para reaccionar con los sulfuros formando H_2S . Son ejemplos de dadores adecuados de protones los ácidos protónicos inorgánicos usuales tales como fosfórico, fosforoso, clorhídrico, sulfúrico, nítrico, etc; ácidos protónicos orgánicos tales como fórmico, acético, propiónico, 15 benzoico, etc, y otros materiales que actúan como dadores de protones, incluyendo agua, fenol y alcoholes, etc. Con muchos de los sulfuros productores de gas el dador de protones debe tener una fuerza como ácido al menos igual a la 20 del agua, y usualmente una fuerza tal que una solución acuosa 1 molar tenga un pH de 3 o menos.

Con otros sulfuros, tal como sulfuro de boro, sulfuro de aluminio, sulfuro de fósforo, etc, el agua, preferiblemente introducida en forma de vapor, como vapor de agua, es el agente de formación de espuma preferi 25



do, debido a su bajo coste y su eficacia.

La cantidad de agente de formación de espuma empleada será la suficiente para proporcionar protones en cantidad tal que permita la conversión del azufre presente en el sulfuro usado como componente productor de gas, a sulfuro de hidrógeno, preferiblemente al menos una cantidad estequiométrica en relación al sulfuro. El vapor de agua es el agente de formación de espuma preferido. El vapor de agua, particularmente en combinación con P_2S_5 , efectúa la producción de H_2S a partir de sulfuros, produciendo una espuma especialmente uniforme y de finas celdas.

Los agentes de formación de espuma que se emplean para producir las espumas a base de azufre-polisulfuro aromático son poliisocianatos o poliisotiocianatos de fórmula $R(NCX)_n$, donde R es un radical orgánico polivalente, X es un calcógeno que tenga un peso molecular menor que 33, y n es un entero de al menos 2. En el caso de estos agentes de formación de espuma, el gas es CO_2 o COS. Se emplean estos materiales en cantidad suficiente (es decir, añadidos a la formulación fundida en la segunda zona) para proporcionar un número de grupos isocianato (o isotiocianato) suficiente para reaccionar con al menos 10%, preferiblemente 50%, y más preferiblemente con aproximadamente el 100%, de los grupos ácido presentes.



Además, se prefiere que se proporcionen grupos isocianato suficientes para reaccionar con otros grupos funcionales que puedan estar presentes, incluyendo grupos amino e hidroxilo.

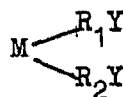
5 Por tanto, las combinaciones de aditivo estabilizador de espuma que serán empleadas varían según el tipo básico de espuma producida. En el caso de las espumas relacionadas con las expuestas en la patente de los EE.UU. nº 3.337.355, los agentes estabilizadores de espuma son
10 aquellos que se describen en la patente como aumentadores de viscosidad o como agentes de estabilizadores. Se añaden aumentadores de viscosidad que son descritos como cualquiera de aquellos materiales que cuando son añadidos a azufre fundido aumentan la viscosidad del azufre fundido por debajo
15 de la temperatura de transición. Entre estos materiales se incluyen fósforo, arsénico, antimonio y sulfuros de fósforo. Se observará que estos materiales desempeñan una función doble en el procedimiento de la invención, proporcionando estabilización de espuma así como producción de
20 gas para la formación de espuma, cuando son puestos en contacto con un dador de protones. Se puede usar un segundo grupo de materiales que tiende a aumentar la viscosidad del azufre por debajo de su temperatura normal de transición, pero que elimina la mayor parte del aumento de viscosidad por encima de la temperatura normal de transición.
25



Estos materiales incluyen el estireno monómero, disulfuro de etileno, cauchos de polisulfuro tales como los "tipocoles". El otro material mezclado con el azufre para producir el precursor de espuma es descrito en la patente como "agente estabilizador". Estos materiales son materiales inertes finamente divididos que tienen partículas individuales que tienen una forma tipo placa. Son ejemplos de estos materiales la mica molida, pigmento de aluminio, aquellas clases que tienen partículas tipo placa, tales como caolín o arcilla de China, aquellos talcos que tienen partículas con forma de placa, etc. Estos materiales serán denominados "estabilizadores tipo placa". Estos materiales pueden ser opcionalmente incluidos en las espumas a base de polisulfuro aromático.

En la producción de espumas a base de una mezcla de azufre y polisulfuro aromático, los agentes de formación de espuma son aquellos descritos en la solicitud de patente de los EE.UU. 344.694, cuyas enseñanzas se incorporan por referencia. Compranden compuestos que están representados por un compuesto ácido de los tipos siguientes:

(1) Acidos de fórmula:





donde Y es $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OJ} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{-S-OJ} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-P-OJ} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, donde J es H o alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono; $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-P-OH} \\ | \\ \text{L} \end{array}$, donde L es H, hidro

5

carbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual que el otro grupo unido directamente al átomo de fósforo a través de un enlace carbono-fósforo; $\begin{array}{c} \text{-B-OH} \\ | \\ \text{OJ} \end{array}$, donde J es

10

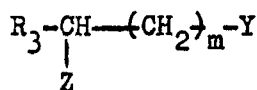
según se ha definido antes; o $\begin{array}{c} \text{-B-OH} \\ | \\ \text{Q} \end{array}$, donde Q es H, hidro

15

carbilo de 1 a 18 átomos de carbono, o es un grupo igual que el otro grupo unido directamente al átomo de boro a través de un enlace carbono-boro; R_1 y R_2 son radicales hidrocarburo divalentes de 1 a 18 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con hasta dos grupos halógeno, hidroxilo o mercapto por radical, y pueden contener de 1 a 3 grupos vinileno o etinileno por radical, M es O, S_f o $(CH_2)_f$, f es un entero de 1 a 10, y la suma de los átomos de carbono de R_1 y R_2 es de 2 a 18.

20

(2) Acidos de fórmula:



25

donde Y es según se ha descrito anteriormente, R_3 es H o un radical hidrocarbilo de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar sustituido con hasta dos grupos halóge



no, hidroxilo o mercapto, y que puede contener de 1 a 3 grupos vinileno o etinileno, Z es un grupo hidroxilo, halógeno o mercapto, o H cuando m es mayor que 0, m es un entero de 0 a 18, y la suma de los átomos de carbono de R₃ y (-CH₂)_m es de 1 a 19.

(3) Oligómeros de adición de 2 a 5 unidades de los ácidos insaturados de (2).

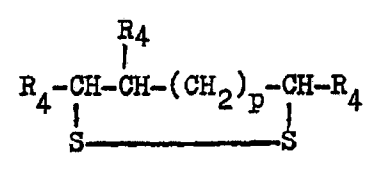
(4) Acidos insaturados de fórmula:



donde R₃ e Y son según se han definido antes.

(5) Oligómeros de adición de 2 a 5 unidades de los ácidos de (4).

(6) Acidos heterocíclicos de fórmula:



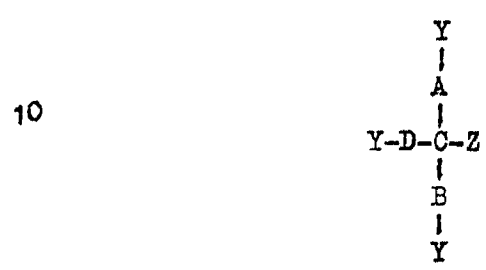
donde R₄ es H, Y según se ha definido antes, un radical hidrocarburo alifático de 1 a 10 átomos de carbono, o un radical hidrocarburo alifático de 1 a 10 átomos de carbono sustituido con grupo ácido Y según se ha definido antes, donde al menos un R₄ es un radical carboxilo o un radical hidrocarburo alifático sustituido, y donde p es



1 o 2.

(7) Acidos polivalentes parcialmente esterificados, que pueden contener un grupo hidroxilo, mercapto, carboxilo, vinileno o etinileno, y tener un peso equivalente de ácido (peso molecular dividido entre el número de grupos ácido libre) comprendido entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1.000.

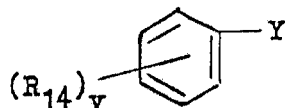
(8) Acidos de fórmula:



15 donde Y es según se ha definido antes, A, B y D son independientemente $C_nH_m(R_{11})_p(R_{12})_q$, n es un entero de 0 a 5, p es un entero de 0 a 2, q es un entero de 0 a 1, R_{11} es alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, Z es H, OH o SH, m es un entero igual a o menor que $2n-p-q$, R_{12} es OH o SH, y en al menos 2 de A, B y D n es igual a o mayor que 1.

20 (9) Acidos de fórmula $R_{13}Y$, donde Y es según se ha definido antes y R_{13} es un grupo hidrocarburo de 3 a 24 átomos de carbono, donde Y está unido a R_{13} a través de un grupo alicíclico de 3 a 12 átomos de carbono.

25 (10) Acidos de fórmula:



5 donde Y es según se ha definido antes, R_{14} es SH, un radical hidrocarburo alifático de 2 a 24 átomos de carbono o un radical hidrocarburo cicloalifático de 5 a 20 átomos de carbono, y v es un entero de 1 a 5. Los ácidos se emplean en cantidades de aproximadamente 0,002 a 0,50 equivalentes de ácido por 100 g de la formulación de azu
10 fre.

Son ejemplos de los ácidos preferidos los materiales que contienen ácidos carboxílicos de los diversos tipos antes descritos, incluyendo ácidos dicarboxílicos tales como glutárico, azelaico, etc, tiodipropiónico, tiobutanoico, etc, y ditiocácidos tales como ácidos
15 ditioglicólico, ditiopropiónico, etc.

Ejemplos de ácido insaturado incluyen los ácidos alcánicos tales como acrílico, propargílico, crotonico, etc. Entre los ácidos del tipo 2 se incluyen los
20 ácidos cloroacético, α -cloropropiónico, glicólico, láctico, α -mercaptoacético, ácidos mercaptopentanoicos, etc.

Ejemplos de ácidos de tipo 4 que tienen estructura ditiocíclica incluyen el ácido 1,2-ditiolán-4-
25 -carboxílico, ácido 6,8-tióctico, etc.



El precursor aromático tal como fenol o anilina puede ser mezclado y hecho reaccionar directamente con azufre elemental fundido, para formar el polisulfuro aromático. El tiempo de reacción es generalmente de aproximadamente 1 hora a 24 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a 12 horas. Las temperaturas de reacción serán mayores que aproximadamente 120°C, generalmente comprendidas entre aproximadamente 120 y 200°C, empleándose al menos 2 moles de azufre por cada mol del compuesto aromático sustituido. Sin embargo, aunque la preparación in situ es posible, se prefiere generalmente que el polisulfuro sea preparado y simplemente mezclado con azufre elemental fundido, ya sea en la primera zona (de fusión) o antes de la introducción en la primera zona.

En resumen, los aditivos estabilizadores de goma, aumentador de viscosidad, agente estabilizador de polisulfuro o ácido orgánico, etc, del azufre se introducen en la primera zona (de fusión), que puede ser un depósito o recipiente similar provisto de medios de agitación y calentamiento. Como se ha mencionado antes, los materiales pueden ser fundidos en esta zona, o pueden ser introducidos en estado fundido previamente mezclado. Este recipiente puede estar a presión o abierto, y la mezcla fundida es pasada luego por presión, gravedad o medios mecánicos, tal como una bomba, etc, por una tube



ría adecuada que esté calentada o aislada o ambas cosas,
 hasta la segunda zona (de mezcla), que puede ser un mez-
 clador estático o un mezclador con accionamiento por
 energía, con aspas accionadas. El agente de formación de
 5 espuma se introduce preferiblemente en la tubería prime-
 ro antes de que la mezcla pase a la zona de mezcla. Dado
 que la mezcla es normalmente suministrada a la segunda
 zona (de mezcla) bajo presión, será necesario introducir
 el agente de formación de espuma en la tubería bajo pre-
 10 sión, al menos igual y preferiblemente mayor que la del
 azufre fundido. Un medio preferido para asegurar que la
 mezcla fundida llegue a la zona de mezcla a una presión
 apropiada consiste en introducir un gas inerte, es decir,
 uno sustancialmente inerte para el azufre fundido (es de-
 15 cir, aire, nitrógeno, etc), a una presión igual a o pre-
 feriblemente mayor que la presión de la mezcla, en un pun-
 to anterior al punto en que la mezcla entra en la segun-
 da zona de mezcla. Tras atravesar la segunda zona (de
 mezcla), la espuma es depositada sobre la superficie de-
 20 seada, usualmente sin tardanza, para mantener la capaci-
 dad de fluír.

Aunque no es necesario para el entendimiento
 de la invención, la adjunta figura I ilustra una reali-
 zación típica del procedimiento de la invención. La for-
 25 mulación que contiene azufre es introducida en la prime-

20 000



ra zona 1 (de fusión). La formulación es calentada hasta que se alcanza una temperatura de 100 a 150°C. Esta temperatura ha de ser suficiente para asegurar que la formulación esté en forma líquida. Luego se pasa la mezcla por la tubería 2, manteniéndose la formulación en forma líquida, hasta la segunda zona 3 (de mezcla). El agente de formación de espuma se introduce en la segunda zona 3 por la tubería 4. El efluente que contiene gas es retirado de la segunda zona 3 (de mezcla), tras un tiempo de permanencia apropiado, y se le deja enfriar.

En la figura 2 se ilustra una realización preferida del aparato para producir las espumas de azufre de la invención. Un primer recipiente 10 está provisto de unos medios 11 de calentamiento que pueden ser, por ejemplo, una disposición de calentamiento eléctrico controlable por temperatura, que puede ser controlada para fundir una formulación que contiene azufre introducida en el recipiente por un conducto 12, y para mantenerla en forma fundida líquida. Se proporcionan medios 13 de conducto para permitir la transferencia de la formulación licuada desde el primer recipiente 10 a un segundo recipiente 14. Se proporcionan medios de inducción de presión, tal como una bomba 15, para efectuar la transferencia de la formulación licuada por los medios 13 de conducto, y se emplean medios de control de caudal, ejempli-



5 ficados por una válvula 16 de dosificación, para controlar el caudal de la formulación licuada calentada por el conducto 13 al segundo recipiente 14. Se proporcionan medios para mantener la formulación en estado fundido en el recipiente 14. Tales medios pueden ser, por ejemplo, una cubierta 17 de aislamiento de calor. El segundo recipiente está provisto de medios de mezcla que pueden ser, por ejemplo, un impulsor 18 accionado eléctricamente, para mezclar íntimamente la formulación con un agente de formación de espuma. Se proporciona un recipiente 19 para almacenamiento del agente de formación de espuma, y está conectado al recipiente 14 por unos segundos medios 20 de conducto. Los medios 20 de conducto tienen preferiblemente asociados con ellos medios 21 para controlar el caudal de agente de formación de espuma, desde su recipiente al segundo recipiente 14.

15 Se proporcionan medios de descarga, tal como el conducto 22, para descargar la mezcla de formulación calentada y licuada y agente de formación de espuma, desde el segundo recipiente a un ambiente en el que la temperatura ambiente sea menor que el punto de fusión de la mezcla, lo que permite que está última quede curada como material sólido tipo espuma celular.

20 Los siguientes ejemplos ilustran los procedimientos de la invención. Los ejemplos están destinados



a ser solo ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1 - Preparación de espuma de azufre con mezclador accionado por energía, con H_3PO_4

5 Una porción de 45,4 kg de azufre elemental,
4,5 kg de talco (Mistron Vapor A), 1,4 kg de P_2S_5 y 113,0
g de fosfato de tricresilo fueron puestos en un recipien
te provisto de agitador accionado por energía y de tapa
estanca a la presión. La mezcla fué calentada, con agita
10 ción, hasta una temperatura de $155^{\circ}C$, y se aplicó al re
cipiente una presión de $2,5 \text{ kg/cm}^2$, forzando el paso de
la mezcla fundida por una tubería de salida, hasta un
mezclador accionado por energía. Se forzó el paso de áci
do fosfórico (agente de formación de espuma) por una pre
15 sión aplicada de $3,9 \text{ kg/cm}^2$, a través de un rotámetro,
hasta la tubería de entrada, con tal caudal, medido por
el rotámetro que se mezclase aproximadamente de 3 a 5%
en peso de ácido con la mezcla fundida. For la boquilla
del mezclador accionado por energía se expulsó la espu
20 ma, que se enfrió formando un material rígido que tenía
pequeñas celdas uniformes. La variación de la velocidad
de adición de ácido (agente de formación de espuma) hizo
que la densidad de la espuma variase entre aproximadamen
te $0,19$ a $0,32 \text{ g/cc}$.

25



26

Ejemplo 2 - Preparación de espuma de azufre con mezclador estático.

5 Usando el método general y aparato del Ejemplo 1, con la excepción de que se empleó como mezclador de segunda zona un mezclador estático de 25,4 mm de diámetro, se mezclaron 227 kg de azufre, 23 kg de talco, 11,5 kg de P_2S_5 , 6,8 kg de 1,5-ciclooctadieno y 0,6 kg de fosfato de tricresilo, y la mezcla fué forzada con una presión en el recipiente de 2,8 kg/cm² a través del mezclador estático, con el ácido fosfórico. La unidad de formación de espuma, montada sobre ruedas, fué desplazada, y la boquilla depositó una capa uniforme de espuma sobre el terreno, la cual, cuando se enfrió y solidificó, tenía una densidad de aproximadamente 0,24 g/cc.

15 Ejemplo 3 - Preparación de espuma con agua como agente de formación de espuma

20 Se siguió el método general del Ejemplo 1, reemplazando el ácido fosfórico con agua como agente de formación de espuma. Se produjo una espuma que tenía un tamaño de celda uniforme y una densidad de 0,12 g/cc.

Ejemplo 4 - Preparación de espuma con vapor de agua como agente de formación de espuma

25 Se siguió el método general del Ejemplo 2 para



producir espuma, usando sin embargo vapor de agua como agente de soplado. El vapor de agua fué inyectado a velocidad tal que se observase una producción óptima de espuma, es decir, flujo suave y pequeño tamaño de celdas. La espuma producida tenía una densidad de 0,19 g/cc,

Ejemplo 5 - Preparación de espuma a partir de una mezcla de polisulfuro aromático-azufre.

A. Se pusieron en un recipiente de reacción, provisto de calentador y agitador mecánico, 1 parte en peso de fenol y 4 partes de azufre. La mezcla fué calentada a una temperatura de 150-160°C durante un periodo de aproximadamente 12 horas. El producto fué retirado del recipiente, y se le dejó enfriar para formar un sólido amorfo.

B. En el recipiente de reacción descrito en el Ejemplo 1 se pusieron 12,7 kg del producto de A y 25,3 kg de azufre, y luego se calentaron a una temperatura de aproximadamente 145°C. Se añadieron a la mezcla 0,50 g de P_2S_5 , y se dejó elevar la temperatura hasta 160°C durante aproximadamente 1 hora. Se añadieron 1,7 kg de ácido ditiodipropiónico a la mezcla, a la que se dejó agitar 1,5 horas adicionales a 150-160°C. Se añadieron a la mezcla 2 kg de talco (Mistron Vapor A), y la temperatura disminuyó hasta aproximadamente 145°C. Se añadieron a la



2601

mezcla 0,2 kg de tensoactivo de silicona Dow-Corning
DC-193, y se puso el recipiente a presión de aproxima-
damente 2,5 kg/cm². El aparato estaba equipado como en
el Ejemplo 1. A medida que la mezcla fundida llegaba al
5 mezclador accionado por energía se mezclaba con difenil
metanodiisocianato cuyo paso se forzaba desde un depósi-
to bajo presión, a través de un rotámetro. La adición de
diisocianato se ajustó con el rotámetro para proporcio-
10 nar una proporción de cantidades aproximadamente equimo-
lares entre grupos isocianato y grupos carboxílicos pre-
sentes en la mezcla de azufre en un momento dado en el
mezclador. El efluente formador de espuma procedente del
mezclador fué depositado sobre el terreno y se le dejó
enfriar, produciendo un material rígido resistente que
15 tenía una densidad de aproximadamente 0,16 g/cc.

Ejemplo 6 - Preparación de espuma a partir de una mezcla
de polisulfuro aromático-azufre, con mezclador estático

Se siguió el método del Ejemplo 5 en todos los
20 detalles, con la excepción de que se usó mezclador está-
tico que se empleó en el Ejemplo 2, en vez del mezclador
accionado por energía. Se introdujo aire comprimido a
4,2 kg/cm² en la tubería de transferencia, en un punto
justamente "aguas arriba" del punto en que se unía la tu-
25 bería de adición de diisocianato. La espuma producida,

17.10.73.



cuando se enfrió, era un material rígido resistente que tenía una densidad de aproximadamente 0,16 g/cc.

El procedimiento de la invención puede ser usado ventajosamente en muchas aplicaciones en que el carácter portátil de la unidad de producción sea importante. Así, el aparato de producción puede estar montado sobre rodillos, o en una plataforma de camión, y ser desplazado al punto de la construcción. Las mangueras, tuberías u otros medios de transportar la mezcla desde la primera zona de reacción a la segunda zona de mezcla pueden ser cualesquiera convenientes, de manera que se pueda conseguir la máxima conveniencia y máximo carácter portátil. Si la distancia que han de salvar los medios de transporte (tubería o manguera, etc) es larga, será necesario aplicar medios de aislamiento o calentamiento, o en algunos casos ambos, a los medios de transporte, para mantener en forma fundida a la mezcla a base de azufre. Así, los únicos factores limitativos de la distancia serán los requisitos de aislamiento y calor, y los requisitos de energía para bombear el material a la segunda zona.

Así, el procedimiento puede ser usado fácilmente para proporcionar aislamiento por espuma en la construcción de edificios, donde la primera zona (por ejemplo un depósito de mezcla) puede estar montada sobre un camión al nivel de la calle, y la mezcla puede ser bombeada



200

da con un receptáculo y tuberías de resistencia apropiada, hasta la parte superior de edificios grandes, donde un operario puede aplicar el aislamiento.

5 Aunque el procedimiento y aparato han sido descritos de forma que se permite la generación continua de espuma, en contraste con los procedimientos de zona única, a menudo sucederá que sean necesarias o deseables algunas interrupciones de la generación de espuma. Tales casos se presentarán, por ejemplo, cuando se estén llenando
10 do moldes con espuma y al estar lleno un molde se desee transferir la descarga formadora de espuma a otro molde. Se ha de entender que esto se puede realizar fácilmente proporcionando válvulas y tuberías de recirculación para tanto la formulación de azufre como el agente de formación
15 de espuma. Tal disposición permite la fácil interrupción de la producción de espuma mientras se mantienen los necesarios control de temperatura y proporción entre agente de formación de espuma y azufre en la formulación. El retorno de la recirculación al mezclador recomienza inmediatamente la producción de espuma.
20

Aunque el carácter de la invención ha sido descrito en detalle con numerosos ejemplos, ello ha sido hecho a título de ilustración solamente, y sin limitación de la invención. Será evidente para los expertos en la
25 técnica que en la práctica de la invención se pueden ha

26



cer modificaciones y variaciones de los ejemplos ilustra
tivos, dentro del ámbito de las siguientes reivindicacio
nes.


5 La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Estados Unidos de América, el 17 de Agosto de
1972, con el Nº 281.587 y el 25 de Julio de 1973, con el
Nº 382.598, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Procedimiento para la producción de espu
mas a base de azufre, que comprende las etapas de: (a)
calentar a una temperatura de 100 a 150°C, en una prime
ra zona, una formulación de azufre que contiene al menos
50% en peso de azufre y una cantidad secundaria de un
componente productor de gas, siendo calentada dicha for
mulación hasta que esté en estado líquido; (b) hacer pa
25 sar dicha formulación, en estado líquido, a dicha tempe

17.10.73. 

26 007. 13



5 ratura, a una segunda zona; (c) mezclar dicha formulación en dicha segunda zona, con un agente de formación de espuma que en combinación con dicho componente productor de gas desprenda gas; (d) retirar de dicha segunda zona la mezcla que contiene gas resultante; y (e) depositar y enfriar dicha formulación donde se desee, y dejarla enfriar para formar un material celular para construcción.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el componente productor de gas es un sulfuro inorgánico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde el componente productor de gas es un sulfuro de fósforo.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el sulfuro de fósforo es P_2S_5 .

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde el agente de formación de espuma es un dador de protones.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde el dador de protones es vapor de agua.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el tiempo medio de permanencia de la formulación en la segunda zona es de 0,1 a 3,0 segundos.

25 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el componente productor de gas es un ácido orgánico

17.10.73.

30 OCT



co, y el agente de formación de espuma es un poliisocianato o un polisotiocianato.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, donde el ácido orgánico es un ácido carboxílico.

5 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, donde el ácido es ácido acrílico.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, donde el agente de formación de espuma es un poliisocianato.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, donde el agente de formación de espuma es difenilmetano-diisocianato.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la segunda zona es un mezclador accionado por energía.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la segunda zona es un mezclador estático.

15ª.- Procedimiento para la producción de espumas a base de azufre.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

30 OCT 1975



Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1975
P.A.

Alberio de Elizaburu
Por Poder.

M/

24-10-75
VGD.

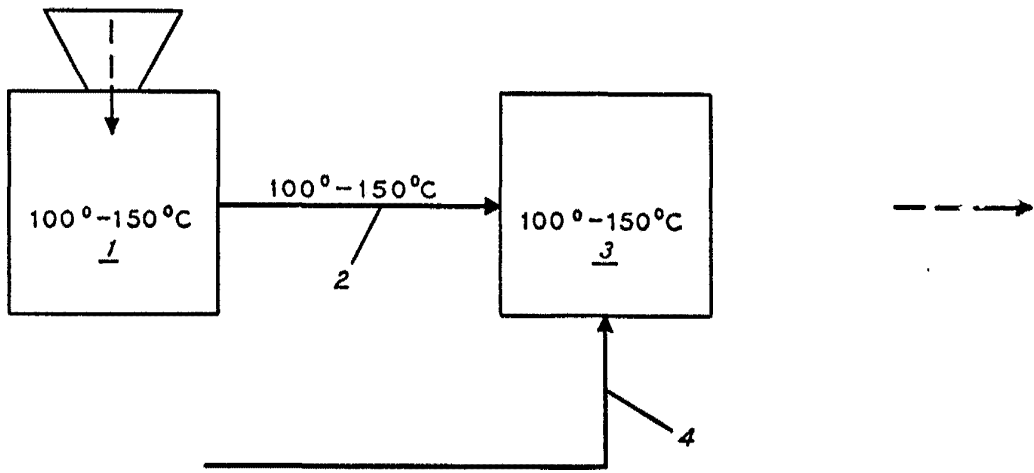


FIG.1

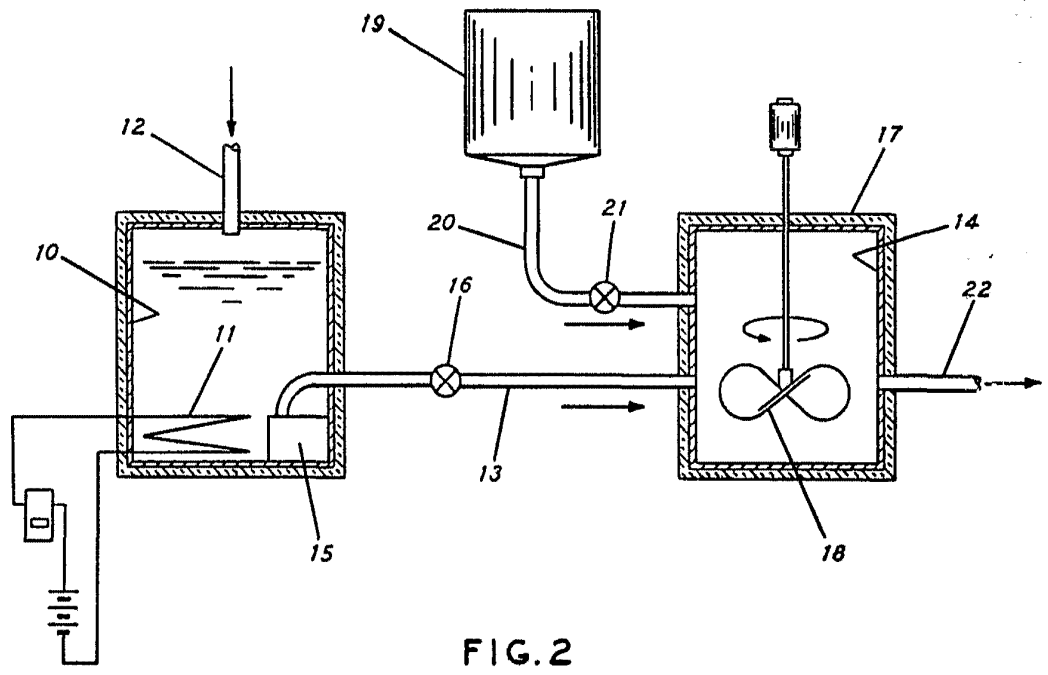


FIG. 2

Handwritten signature or initials.