

420598

P-56.002



CO 8F//B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de Dr. GUNTHER WILL

de nacionalidad alemana

residente en Zimmerstrasse 11, 61 Darmstadt,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIZZAS  
MOLDEADAS CON ESTRUCTURA CELULAR"  
(Clase Internacional CO8f;B29d)



Materiales sólidos celulares o porosos pueden fabricarse expandiendo masas totalmente endurecibles, polimerizables o plastificadas por medio de gases o vapores, o añadiendo a compuestos líquidos polimerizables o endurecibles sustancias que sirven como agentes formadores de poros y después del endurecimiento pueden ser eliminadas por lavado o expulsadas. La última técnica de procedimiento citada se describe también en la patente Re 27.444 de los Estados Unidos. De acuerdo con este procedimiento se formulan con agua compuestos etilénicamente insaturados, preferiblemente con poliésteres insaturados disueltos en ellos, para formar una emulsión de agua en aceite, y se endurece totalmente esta emulsión de agua en aceite bajo la influencia de catalizadores y agentes aceleradores después de haberse efectuado la configuración. El agua contenida puede eventualmente ser eliminada por secado a partir del producto terminado.

De acuerdo con el procedimiento de la memoria de publicación alemana 2.046.575 se utilizan determinados emulgentes no iónicos, que consisten en un copolímero en bloque de poli(óxido de alcoholeno) con una porción hidrófoba. De acuerdo con este procedimiento, con adición de estos agentes emulgentes se deben someter a tratamiento resinas termoendurecibles, que primero son preendurecidas y luego son post-endurecidas. Agentes emulgentes



similares se citan ya en la memoria de publicación alemana 1.495.227, consistiendo estos emulgentes en productos de polimerización hidrófobos de compuestos orgánicos, que contienen grupos (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) como componente hidrófilo. Por medio del endurecimiento total de las porciones polimerizables de la emulsión a temperaturas elevadas se expulsa a partir del polímero una cantidad no insignificante del agua emulsionada.

La memoria de publicación alemana 1.928.026 describe una variante del procedimiento que conduce ampliamente a la formación de celdas abiertas. Según ésta, a la porción polimerizable de la emulsión, aparte de la fase polimerizable líquida, agua y emulgentes de agua en aceite, se añaden también humectantes y polímeros sólidos en forma de polvo en determinadas proporciones cuantitativas. Después de la polimerización de la emulsión de agua en aceite se elimina el agua. A partir del polímero resultan productos con una estructura celular más gruesa, los cuales poseen una pequeña resistencia a la circulación para líquidos y gases y muy buenas propiedades como material.

Además de este procedimiento, en la patente belga 785.091 se describe un procedimiento de acuerdo con el cual, a partir de masas de moldeo, que contienen en forma de emulsión de agua en aceite poliésteres insaturados, monómeros insaturados copolimerizables y junto con otros componentes también emulgentes, que en su constitución



molecular se asemejan no obstante a emulgentes ya conocidos, se obtienen cuerpos moldeados de poros abiertos que pueden ser deshidratados con facilidad.

5 En comparación con otros productos celulares, que inmediatamente después del espumado o corto tiempo después de éste tienen suficiente estabilidad dimensional, los productos producidos de acuerdo con los procedimientos antes citados tienen como desventaja el hecho de que frecuentemente manifiestan una contracción ulterior considerable, que además puede ser diversa incluso conservando iguales condiciones de fabricación. Además de ello, la estructura celular, enteramente variable a igualdad de volumen de poros, de los productos producidos de acuerdo con estos procedimientos conocidos, puede ser influida sólo en extensión muy pequeña por medidas de procedimiento especiales.

10 El invento tiene por lo tanto la misión de buscar un sistema para emulsionar agua en compuestos polimerizables o totalmente endurecibles que permita, evitando las desventajas precedentemente enumeradas, determinar de antemano, mediante magnitudes características de las emulsiones, el tipo del polímero que resulte de ello.

20 Se ha encontrado ahora un procedimiento que concierne a la producción de piezas moldeadas con estructura celular por polimerización o endurecimiento total de emulsiones a base de 25 a 90 partes en peso de agua en 75 a 10



partes en peso de una mezcla de resina y monómeros, poli-  
merizable o endurecible y en lo esencial líquida, en pre-  
sencia de catalizadores y eventualmente de emulgentes,  
humectantes, aceleradores, inhibidores, compuestos reti-  
5 culadores, plastificantes, materiales de carga y coloran-  
tes a temperatura normal o elevada, produciéndose al mismo  
tiempo configuración. Es característica de este procedi-  
miento el hecho de que la emulsión es ajustada primero a  
un grado de dispersión que se encuentra en el margen carac-  
10 terístico para la correspondiente emulsión, y después de  
ello, con configuración y mantenimiento de por lo menos  
90% del volumen total preestablecido con la emulsión de  
agua en aceite, se polimeriza o endurece totalmente, exten-  
diéndose el margen característico del grado de dispersión  
15 desde el comienzo de la operación de dispersión con distri-  
bución creciente de la fase dispersada hasta el comienzo  
del estado de dispersión estable, en el cual la emulsión  
en reposo, bajo la influencia de la reacción de polimeriza  
ción o de endurecimiento ya no modifica la estructura de  
20 fases o se descompone por cambio de fases.

El margen característico del grado de disper-  
sión que arriba se ha citado puede además ser definido tam-  
bién por el producto final. Según esto el límite inferior  
de éste margen característico está caracterizado por un  
25 grado de dispersión en el cual la emulsión de agua en aceite



15 33

5 puede ser endurecida totalmente para formar un cuerpo moldeado, cuyo volumen asciende por lo menos a 90% del volumen preestablecido por la emulsión. El límite superior del margen característico forma el grado de dispersión de una emulsión, en que, manteniendo por lo menos

10 90% del volumen de la emulsión, dicha emulsión puede ser endurecida totalmente para formar un cuerpo moldeado con estructura finamente porosa en toda su masa, que a partir de una muestra normalizada con una proporción de superficie a volumen de 1,17, bajo secado con aire circulante a

15 una temperatura de 23°C y humedad normal del aire, pierde en el espacio de 24 horas por lo menos 20% del peso de la cantidad de agua contenida en la emulsión. En este caso, el margen característico del grado de dispersión, siguiendo al dispersamiento creciente de la fase dispersada, puede ser dividido en una porción inferior, en una porción central y en una porción superior.

20 Cuando en este caso el grado de dispersión de la emulsión es ajustado a un valor que se encuentra en la porción inferior del margen característico, por polimerización o endurecimiento total de esta emulsión se obtienen cuerpos moldeados que tienen, repartida por el fondo del cuerpo moldeado o sobre sus superficies exteriores, una

25 una estructura con celdas desde gruesas hasta finas. Estos



5 cuerpos moldeados tienen carácter de emparedado, disminuyendo el espesor de la capa cerrada y el diámetro de celdas de la capa celular al aumentar el grado de dispersión de la emulsión. Si las celdas de la capa celular son celdas abiertas, el agua, eventualmente después de abrir la capa de polimerización densa y cerrada, puede ser eliminada por succión o por secado.

10 Si el grado de dispersión de la emulsión es ajustado a un valor que se encuentra en la porción central del margen característico, resultan cuerpos moldeados que tienen un núcleo de estructuración desde media hasta fina rodeado por todos los lados por una delgada y densa capa de polímero. Dentro de esta porción del margen característico, esta capa a modo de piel se hace cada vez más delgada y al final permeable al aumentar el grado de dispersión  
15 de la emulsión. En el mismo sentido, al aumentar de grado de dispersión de la emulsión se hace cada vez más fina la estructura celular del núcleo. A partir de estas piezas moldeadas el agua contenida en las celdas del núcleo, estando todavía cerrada la delgada capa exterior,  
20 puede ser eliminada por succión mediante apertura de esta capa o puede ser expulsada mediante secado, siempre que las celdas del núcleo estén abiertas. En el caso de ajuste del grado de dispersión a un valor que se encuentre en  
25 la porción superior del margen característico se obtienen



cuerpos moldeados cuyas superficies no tienen ninguna deposición de resina, y que en conjunto consisten en una estructura celular muy fina y uniforme con celdas abiertas y/o cerradas. Al aumentar el grado de dispersión de la fase dispersa en la emulsión se hacen cada vez más pequeños los diámetros de las celdas de la pieza moldeada producida a partir de la emulsión en cuestión. Al aumentar aún más el grado de dispersión, la emulsión se convierte al estado de estabilidad absoluta y puede en este estado ser también totalmente polimerizado o totalmente endurecido. El comienzo de este estado de dispersión es al mismo tiempo el final de la última porción del margen característico. Si la emulsión se presenta en el estado de estabilidad absoluta su polimerización o endurecimiento total conduce a cuerpos moldeados que ceden el agua sólo con dificultad o no la ceden de ningún modo.

El estado de estabilidad absoluta de una emulsión genuina de agua en aceite era hasta ahora la misión establecida en la producción de materiales sólidos porosos a partir de emulsiones de agua en aceite, con el fin de poder renunciar en lo posible a la expulsión del agua. No obstante, se comprobaron como desventajas en este caso la contracción ulterior, en parte considerable, que aparece con el lento secado, y el peso que había sido aumentado en la cantidad de agua todavía incluida.



Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento es apropiada en sí cualquier sustancia líquida polimerizable o endurecible y emulsionable con agua. Como tal sustancia entran en consideración: mezclas de resinas y monómeros con peso molecular relativamente pequeño, eventualmente mezclados con líquidos orgánicos que se copolimerizan con ellos. Estos monómeros deben contener en la molécula por lo menos un doble enlace olefínico, tal como por ejemplo  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{ó} \text{R}-\text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{ó} -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ . Estos compuestos son entre otros los que tienen grupos vinilo o  $\alpha$ -alcohol-vinilo unidos a un núcleo aromático, tales como por ejemplo estireno, divinilbenceno, trivinilbenceno, metilestirenos,  $\alpha$ -metilvinilbenceno. Además de ello, a los compuestos apropiados pertenecen también ésteres y éteres del alcohol vinílico, tales como por ejemplo acetato de vinilo, ftalato de divinilo, maleato de divinilo, vinilbutiléter, diviniletandioléter, así como ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico, tales como por ejemplo acrilato de etilo, diacrilato de 1,2-propandiol, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de etandiol 1,4-dimetacrilato de buten-2-diol, metacrilato de ciclohexilo, o maleatos tales como maleato de dietilo y ésteres de ácido fumárico. También son apropiados hidrocarburos halogenados olefínicamente insaturados o cianuros orgánicos



insaturados, tales como por ejemplo cloruro de vinili-  
deno, cloruro de alilo, cloropreno, acrilonitrilo, así  
como alcoholes alifáticos insaturados, tales como por ejem-  
plo isopreno, y éteres así como ésteres del alcohol alíli-  
co o del alcohol metálico, tales como por ejemplo ftala-  
to de dialilo, metilfumarato de metalilo, 1,2,3-tri-(ali-  
loxi)-propano, diglicolcarbonato de dialilo y maleato de  
dialilo. Estos y otros materiales de partida apropiados  
están descritos en lo esencial en la memoria de patente  
de los Estados Unidos Re 27.444 y en la memoria de paten-  
te alemana 1.137.554. Con estos monómeros líquidos se  
pueden mezclar también monómeros gaseosos o sólidos, siem-  
pre que éstos tales como por ejemplo butadieno, cloruro  
de vinilo, vinilnaftaleno, vinilcarbenceno proporcionen  
una mezcla líquida con el monómero líquido.

El monómero o la mezcla de monómeros sirve  
eventualmente además como disolvente o diluyente para el  
componente de resina. Este componente de resina puede  
ser un homopolímero o copolímero de alto peso molecular,  
que es capaz de copolimerizarse con el monómero o con la  
mezcla de monómeros. Junto con poliésteres insaturados  
son apropiados para ello también copolímeros a base de  
estireno y butadieno. Se han acreditado en especial po-  
liésteres insaturados, que se obtienen por condensación  
de alcoholes divalentes, tales como por ejemplo etandiol,



1,2-propandiol, 1,3-propandiol, dietilénglicol, 1-alil-2, 3-hidroxipropandiol, por un lado, con un ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico y similares. Además  
5 de ello los poliésteres insaturados pueden contener también otros ácidos carboxílicos de valencia dos y mayor, tales como por ejemplo ácido endometilentetrahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido propiónico, ácido bencenotricarboxílico, ácido bencenotetracarboxílico, o también otros  
10 alcoholes polivalentes, tales como alcohol bencílico, 1,2-di-(aliloxi)-3-propanolglicerina, pentaeritrita, así como ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido 4-hidroximetilciclohexancarboxílico. También estas  
15 sustancias son conocidas en lo esencial de la memoria de patente de los Estados Unidos Re 27.444 así como de la memoria de publicación alemana 2.046.575 y de las DAS 1.024.654, 1.067.210 y 1.081.222. En unión con poliésteres autoemulsionantes se pueden utilizar también  
20 compuestos epoxídicos con más de un grupo epóxido como fase polimerizable, tal como se indica en la memoria de publicación alemana 1.495.843.

Se utilizan de modo especialmente ventajoso poliésteres insaturados copolimerizables con monómeros  
25 vinílicos, que están disueltos en una mezcla de estireno



5 y éster metílico de ácido metacrílico en la proporción ponderal de desde 1:4 hasta 4:1. En lugar del éster metílico del ácido metacrílico se puede utilizar también un compuesto vinílico monómero, cuya solubilidad para agua es igual o mayor que en el caso del éster metílico de ácido metacrílico.

10 Además de ello, se pueden añadir a la emulsión también polímeros de alto peso molecular que no se copolimerizan con el monómero. Estos consisten preferiblemente en polímeros de estireno, de cloruro de vinilo, de ésteres de ácido metacrílico, y eventualmente en poliésteres insaturados que no son copolimerizables con monómeros tales como por ejemplo estireno, metacrilato de metilo, etc.

15 Con el fin de emulsionar una emulsión del tipo de agua en aceite pueden emplearse agentes emulgentes que son capaces de formar emulsiones de agua en aceite, cuyas moléculas constan de porciones hidrófobas y de porciones hidrófilas, que pueden ser utilizados por sí solos  
20 o en mezclas entre sí.

25 Se han acreditado en especial agentes emulgentes que se sedimentan parcialmente en presencia de agua en estado disuelto en la porción monómera de la emulsión de agua en aceite. La idoneidad de dichos agentes emulgentes puede ser comprobada mediante un sencillo ensayo.



Para ello se disuelve 5 a 10% en peso de los emulgentes o de la mezcla de emulgentes que se ha de ensayar en los monómeros de la porción de la emulsión que se ha de polimerizar o endurecer, y se añaden algunas gotas de agua a alrededor de 10 cm<sup>3</sup> de esta solución. Con los emulgentes especialmente eficaces se llega a una visible sedimentación al incorporarse el agua.

Como emulgentes de agua en aceite de bajo peso molecular se pueden utilizar, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos superiores con alcoholes polivalentes, amidas de ácidos grasos superiores y sales de ácidos alcohilsulfónicos. Entre la gran cantidad de compuestos de alto peso molecular se han acreditado polímeros o poli-condensados que son totalmente insolubles en agua o casi insolubles en agua y contienen grupos hidrófilos, tales como por ejemplo grupos carboxilo, carboxilato, carboxamido, hidroxilo y agrupaciones éster o éter, radicales amino, amonio, ácido sulfónico y/o sulfóxido. Tales emulgentes se describen por ejemplo en la memoria de patente alemana 1.301.511. Con igual éxito pueden emplearse copolímeros con un índice de acidez entre 8 y 12, que consisten por ejemplo en ácido acrílico por un lado y estireno por el otro lado, y en los cuales los grupos carboxilo libres están neutralizados en totalidad o en parte con bases orgánicas o inorgánicas. Pueden emplearse tam-



15  
5  
10  
15  
20  
25

bién polímeros o copolímeros del estireno, del metacrilato de metilo o del acetato de vinilo en calidad de emulgentes, cuando estos polímeros o copolímeros han sido producidos según el procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de persulfatos y como consecuencia de ello contienen radicales de ácido sulfónico. También poliésteres saturados e insaturados pueden ser eficaces como emulgentes, especialmente cuando han sido saponificados, en una parte o totalmente, con álcalis o cuando contienen un número suficiente de grupos hidroxilo libres. Estos emulgentes están descritos con mayor detalle por ejemplo en la DAS 1.199.982 o en la memoria de patente alemana 1.267.845. En este caso puede tratarse de los mismos poliésteres que también se utilizan como componente de resina de la mezcla de resina y monómeros. Asimismo pueden emplearse, en calidad de emulgentes, copolímeros por injerto que pueden ser producidos a partir de estireno en presencia de poli(óxidos de alcoholeno) y están descritos a modo de ejemplo en la DAS 1.169.671. También polímeros formadores de película, tales como por ejemplo ciclocaucho o copolímeros de compuestos vinílicos con un radical que tiene 8 átomos de carbono, los cuales están descritos en la DAS 1.148.382, pueden ser utilizados como emulgentes. Además, en calidad de emulgentes pueden emplearse productos de polimerización hidrófobos de compuestos orgánicos,



que contienen como componente hidrófilo de modo preferible 0,5 a 60% en peso de grupos oxietileno. Preferiblemente la porción hidrófoba de estos emulgentes puede componerse de polioxipropileno y entonces debe tener un peso molecular superior a 600. También copolímeros con un peso molecular total por encima de 800, que consisten en 90 a 20% en peso de polioxipropilenglicol y en 10 a 80% en peso de polioxietilenglicol, son emulgentes apropiados, tal como es conocido de la memoria de publicación alemana 1.495.227. Otros emulgentes apropiados están descritos en las memorias de publicación alemanas 2.046.575 y --- 1.928.026. La actividad y eficacia de los emulgentes solubles en la fase orgánica puede ser acrecentada por medio de compuestos orgánicos de bajo peso molecular y solubles en agua, que contienen tanto una porción hidrófila como también una porción hidrófoba. Compuestos de este tipo son especialmente alcoholes, ácidos orgánicos, éteres, cetonas, agentes humectantes y similares. Evidentemente los emulgentes arriba citados pueden ser empleados por sí solos o en mezclas entre ellos. La cantidad del emulgente o de la mezcla de emulgentes que se ha de utilizar tiene que ajustarse al grado de dispersión deseado de la emulsión, y se encuentra preferiblemente en un margen de 0,05 a 10,0% en peso.

En 75 hasta 10 partes en peso de esta mezcla





inhibidores, por ejemplo 4-etil-pirocatequina, 3-metil-  
-pirocatequina, ter.-butil-pirocatequina, toluhidroquinona,  
hidroquinonas, 2-, 5- di-ter.-butilquinona, para-benzoqui-  
nona, plastificantes, materiales de carga y colorantes.

5

Al efectuarse el emulsionamiento del agua  
en la fase polimerizable la emulsión es ajustada primero  
a un grado de dispersión que se encuentra en el margen ca-  
racterístico para la correspondiente emulsión.

10

El grado de dispersión de las emulsiones puede  
ser medido, a igualdad de composición de la emulsión, por  
datos característicos físicos, tales como por ejemplo con-  
ductividad eléctrica, permeabilidad a la luz o viscosidad  
de la emulsión.

15

A continuación, el invento deber ser explicado  
con utilización de la viscosidad como medida del grado de  
dispersión. Cuando a partir de agua y una determinada mez-  
cla de resina y monómeros se preparan diferentes emulsiones  
del tipo de agua en aceite con viscosidades crecientes,  
permaneciendo constante la temperatura, se manifiesta que  
la estabilidad de la emulsión es dependiente de su visco-  
sidad.

20

En la figura 1 se representa el tiempo de des-  
composición en minutos de una emulsión al 50% en peso de  
agua a 20°C en una mezcla de 52 partes en peso de poliésteres  
insaturados, 20 partes en peso de metacrilato de metilo y

25



28 partes en peso de estireno con un contenido creciente de emulgente de 0,1, 0,2, 0,6 y 3,0% en peso, en función de la viscosidad en cP. El poliéster tiene un índice de acidez de 34 y está modificado con 35% en peso de estireno y tiene una viscosidad de 1.200 cP. Como emulgente se utiliza una mezcla de éter-alcoholes en la proporción ponderal de 1:1, uno de cuyos componentes consiste en un emulgente Pluronic 105 y cuyo otro componente consiste en el emulgente Pluronic 127. Para emulsionar el agua en la fase polimerizable se agitó la mezcla durante 2,5 minutos con 800 a 1000 revoluciones por minuto utilizando un agitador de paletas normal. El aumento de la viscosidad fue producido añadiendo cantidades crecientes de emulgente. Como tiempo de descomposición en minutos se evaluó el espacio de tiempo, comenzando con el final del tiempo de agitación hasta la primera señal de separación de la emulsión en sus fases por división de fases en el centro de la columna de emulsión o por sedimentación del agua. Tal como puede verse en la figura, los primeros signos de la descomposición aparecen con una viscosidad de la emulsión de 600 cP tras 45 minutos y con una viscosidad de 3.800 cP tras 700 minutos.

En la figura 2 se representa en función de la viscosidad de la emulsión la pérdida de agua, en tantos por cien, que experimenta una muestra de la emulsión polimerizada o totalmente endurecida en un determinado tiempo



y bajo ciertas condiciones. Los valores de la curva representada en la figura 2 fueron medidos con una emulsión que ha sido producida de modo correspondiente a los precedentes datos. Para aumentar el grado de dispersión del agua se añadieron a esta emulsión cantidades crecientes de 0,1 a 2% en peso de emulgentes (referido a la porción polimerizable de la emulsión). De una emulsión con un determinado contenido de emulgente se produjeron 3 muestras, que fueron agitadas respectivamente durante uno, dos y cinco minutos con un agitador de paletas que giraba a 800 hasta 1.000 revoluciones por minuto. La temperatura de la emulsión es mantenida a 25°C, siendo ajustado el tiempo de gelificación a 10 minutos. Tras terminación de la agitación se mide la viscosidad con un viscosímetro rotatorio utilizando el husillo para 300 hasta 10.000 cP. En cada caso 170 g de tal emulsión de muestra son colados en una cubeta de molde cuadrada con una superficie en planta de 7,75 x 7,75 cm, y se polimerizan o endurecen totalmente. El espesor de la muestra es de 2,75 cm. Tras el desmoldeo se comprueba el peso de la muestra y a partir de éste la separación de agua que se ha producido durante la polimerización. A continuación, la muestra es filtrada con succión con una bomba de trompa de agua de aproximadamente 20 Torr durante 3 minutos, siendo la superficie de succión aproximadamente el 10% de la superficie total. Después de ello



se determina nuevamente el peso de la muestra. Luego las muestras son almacenadas en condiciones normales en un espacio cerrado durante 4 días y después son pesadas de nuevo. Los resultados de estos ensayos están recopilados en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Cantidad de emulgente	Tiempo de agitación en minutos a 800-1000 revoluciones por minuto		
	1'	2,5'	5'
0,1	380 164 162	520 165 152	600 164 115
	Viscosidad en cP Peso en g después de endurecimiento Peso en g después de filtración con succión		
0,5	1400 165 119	2100 167 131	2400 169 147
	Viscosidad en cP Peso en g después de endurecimiento Peso en g después de filtración con succión		
1,0	1700 165 119	2600 167 139	3300 168 150
	Viscosidad en cP Peso en g después de endurecimiento Peso en g después de filtración con succión		
2,0	2500 168 135	3700 168 151	4200 167 159
	Viscosidad en cP Peso en g después de endurecimiento Peso en g después de filtración con succión		

Si los contenidos de agua así determinados son ordenados según viscosidades crecientes, que varían dependiendo de la cantidad de emulgente y del tiempo de agitación, resultan los siguientes valores:



Tabla 2

Viscosidad cP	Peso en g después de endurecimiento	Peso en g después de filtración con succión	Pérdida de Peso en g en el 4º día	Agua resi- dual %
380	164	162	9,4	52,9
520	165	152	15,3	29,4
600	164	115	64,7	—
1400	165	119	60,0	2,3
1700	165	119	60,0	3,5
2100	167	131	45,8	3,5
2400	169	142	32,9	5,8
2500	168	135	41,2	9,4
2600	167	139	36,4	5,8
3300	168	150	23,0	5,8
3700	168	151	22,0	14,1
4200	167	159	12,9	17,6





En la figura 2 puede verse que la pérdida de agua de las muestras varía con la viscosidad de la emulsión, si bien la viscosidad de dicha emulsión se obtiene por modificación de la cantidad de emulgente y por variación del tiempo de agitación. Después de un rápido aumento de la pérdida de agua hasta una viscosidad de la emulsión de 1000 cP, la pérdida de agua disminuye luego adicionalmente al aumentar viscosidad de la emulsión. Con una viscosidad de la emulsión de 4.000 cP la pérdida de agua es sólo de aproximadamente 10%, y esta es la cantidad de agua que se separa durante la polimerización o el endurecimiento total de la emulsión. Del mismo modo se ordenan las cantidades de agua que se obtienen a partir de las muestras por secado a una temperatura de 23°C en el espacio de 4 días. También en este caso, las cantidades de agua cedidas aumentan en primer término con la viscosidad de la emulsión, para volver a disminuir de nuevo, después de haber llegado a un máximo, con valores más elevados de la viscosidad de dicha emulsión. De esto se puede deducir una relación entre la viscosidad o el grado de dispersión de la emulsión y la velocidad de cesión de agua a partir de las piezas moldeadas que se han formado por polimerización y endurecimiento total.

No obstante, también la estructura celular de las muestras obtenidas manifiesta una relación con la vis-



cosidad de la emulsión a partir de la que son fabricadas estas muestras. En un margen de viscosidades hasta de aproximadamente 300 cP la mezcla de resina y monómeros se sedimenta en el fondo del molde, disminuyendo el espesor de capa de la resina separada al crecer la viscosidad, de manera que el espesor de esta capa sedimentada puede ser determinado mediante ajuste de la viscosidad. Sobre esta capa densa y libre de poros está dispuesta una estructura celular con celdas de un diámetro de aproximadamente 100 hasta 5.000  $\mu$ . En el margen de viscosidades de 300 hasta 600 cP disminuye adicionalmente la capa sedimentada de la fase polimerizable y alrededor de todo el cuerpo moldeado se forma una capa delgada pero densa. El núcleo del cuerpo moldeado consiste en una estructura celular abierta con celdas desde medias hasta finas, en la cual las celdas poseen un diámetro de aproximadamente 50 hasta 1.000  $\mu$ . A partir de estos cuerpos moldeados el agua sólo puede ser eliminada por succión cuando está abierta la capa de resina densa junto al lugar de filtración con succión. En el margen de viscosidades entre 600 y 1.500 cP la capa exterior densa se hace cada vez más permeable y delgada, de manera que aumenta muy rápidamente la cantidad de agua que se puede eliminar por succión. El núcleo de este cuerpo celular consiste en una estructura celular abierta con celdas de diámetro aproximadamente



de 50 a 500  $\mu$ . La densidad de la capa envolvente exterior disminuye adicionalmente en el caso de cuerpos moldeados que han sido obtenidos a partir de una emulsión con una viscosidad de 1.500 a 2.500 cP. El agua puede ser eliminada por succión muy bien a partir de estos cuerpos moldeados y el núcleo de dichos cuerpos moldeados consiste en una estructura celular con celdas de diámetro aproximadamente 10 a 100  $\mu$ . Cuerpos moldeados producidos a partir de emulsiones con una viscosidad de 2.500 hasta aproximadamente 3.500 cP no tienen ninguna capa envolvente exterior y a pesar de ello sólo se puede eliminar por succión poca cantidad de agua a partir de estos cuerpos moldeados. Sorprendentemente, no obstante, a partir de estos cuerpos moldeados el agua puede ser expulsada con alta velocidad incluso a temperaturas moderadas entre 20 y 40°C. El cuerpo moldeado tiene además de ello una estructura celular extraordinariamente fina. En el caso de cuerpos moldeados que han sido producidos a partir de una emulsión con una viscosidad de 3.000 hasta 4.000 cP, la cantidad de agua susceptible de ser eliminada por succión disminuye hasta cero. Solamente durante la polimerización o el endurecimiento total pierde algo de agua el cuerpo moldeado. Este fenómeno fue observado con todos los cuerpos moldeados. También es nuevamente menor la velocidad de secado de este cuerpo moldeado en compa-



5 ración con los cuerpos moldeados antes citados. En el  
caso de polimerización o endurecimiento total de emulsio-  
nes cuya viscosidad es mayor de 4.000 cP ya no se puede  
eliminar por succión nada de agua a partir de los cuer-  
pos moldeados fabricados a partir de ella y también el  
10 secado del cuerpo moldeado trae consigo una pérdida de  
agua como máximo hasta de 10% en peso. Las modificacio-  
nes citadas transcurren continuamente relacionadas entre  
sí. El estado final aquí descrito de una emulsión abso-  
lutamente estable puede dar como resultado también una  
descomposición de la emulsión y un cambio brusco de fase.

Aproximadamente 48 horas después de haber si-  
do terminado el endurecimiento la muestra citada en úl-  
timo término muestra, sobre una superficie de sección li-  
15 sa recientemente producida, una capa seca fina, que discu-  
rre paralelamente con respecto a la superficie exterior  
del cuerpo moldeado y coloreada de color claro, la cual  
se desprende nítidamente del núcleo húmedo y más oscuro.  
Las otras muestras de los ensayos antes citados muestran  
20 en las secciones una capa de secado blanca y ancha, que  
sólo en algunos casos se convierte gradualmente en un nú-  
cleo residual húmedo. Estas muestras tienen actividad  
capilar y absorben líquidos.

25 Estas dependencias entre la aptitud para la  
deshidratación y la constitución estructural de los cuer-



pos de muestra por un lado y la viscosidad o el grado de dispersión de la emulsión por otro lado, sirven para cualquier sistema de emulsión que se obtiene emulsificando agua en una fase polimerizable o endurecible, que consiste en una mezcla de resina y monómeros. No obstante, el grado de dispersión de la emulsión es afectado esencialmente por los numerosos componentes presentes en la emulsión y activos, de manera que cada sistema de emulsión tiene un margen del grado de dispersión que es característico para este sistema de emulsión, en el cual se puede realizar el procedimiento de acuerdo con el invento. No obstante, este margen característico del grado de dispersión puede ser determinado con facilidad en sencillos ensayos para cada sistema de emulsión, vigilando por medición la viscosidad de la emulsión. El final del margen característico para el grado de dispersión de un sistema en emulsión se ha alcanzado con la viscosidad de la correspondiente emulsión, con la cual un cuerpo de muestra producido a partir de esta emulsión y polimerizado o endurecido totalmente bajo secado con aire circulante a una temperatura de 23°C después de 24 horas, tiene una pérdida de agua de 20% y menor. En la figura 2 una pérdida de agua de 20% del cuerpo de muestra corresponde a una viscosidad de la emulsión de 3.250 cP.

Si se amplifica aún más el dispersamiento del



agua en la mezcla de resina y monómeros, y de este modo se aumenta adicionalmente la viscosidad de la emulsión, a partir de tales emulsiones, por polimerización y endurecimiento total de la mezcla de resina y monómeros, resultan piezas moldeadas porosas totalmente impermeables, a partir de las cuales no se puede eliminar por succión nada de agua y las cuales, incluso al secarse en un secador de aire circulante a una temperatura de 23°C, ceden el agua sólo con mucha lentitud.

10 Como final del estado de dispersamiento en el cual todavía aparece una apertura de las fases de la emulsión, se considera por consiguiente la viscosidad de una emulsión, a partir de la cual se puede polimerizar o endurecer totalmente un cuerpo moldeado normalizado con una proporción de superficie a volumen de 14:11 que, bajo secado con aire circulante a 23°C, pierde en 24 horas un 20% y menos del agua contenida en el cuerpo moldeado, o que de modo correspondiente, después de este periodo de tiempo, todavía tiene 80% y más de su contenido original de agua.

20 No obstante, la emulsión puede convertirse también a partir del estado de la apertura de fases en un cambio de fases, sobre todo cuando el contenido de agua de la emulsión se encuentra muy por encima de 50%.

25 El margen característico del grado de disper-



5 sión y las viscosidades que le corresponden pueden diferenciar-  
ciarse intensamente entre sí, evidentemente, para diferen-  
tes emulsiones. Los numerosos componentes, tales como  
emulgentes, tipos de resinas, catalizadores, etc., influ-  
yen sobre el margen característico del grado de disper-  
sión igual que las proporciones de las cantidades de los  
componentes individuales entre sí.

10 De acuerdo con el invento es necesario además  
polimerizar o endurecer totalmente la emulsión o sus com-  
ponentes polimerizables en un tiempo que sea más corto  
que el tiempo de descomposición de la emulsión. El tiem-  
po de gelificación de la emulsión que es decisivo para  
ello encuentra con la viscosidad de ésta en la relación:

15 
$$\frac{\text{Viscosidad en cP}}{\text{Tiempo de gelificación en min} \times 100} = F$$

El valor de F, que puede ser determinado con facilidad  
para cada sistema de emulsión por una serie de ensayos  
que se han de llevar a cabo de manera sencilla y una so-  
la vez, se puede representar en función de la viscosidad  
20 en un curso de curva a partir del cual se puede deducir  
sencillamente el tiempo de gelificación que es necesario  
para la producción de un determinado producto.

25 Con el procedimiento de acuerdo con el inven-  
to es posible ahora, mediante ajuste del grado de disper-  
sión de la emulsión, establecer dentro de un margen carac-



terístico para cada composición de emulsión, el tipo y el tamaño de poros del polímero que resulta por polimerización y endurecimiento total de esta emulsión. El grado de dispersión puede ser determinado por medición y  
5 vigilado mediante valores directrices, tales como por ejemplo viscosidad, conductividad, enturbiamiento de la emulsión, o magnitudes físicas similares. Hasta ahora la técnica de este sector pretendía siempre emplear emulsiones lo más estables que fuesen posibles con un alto  
10 grado de dispersión, que no tenía en consideración el comportamiento de estabilidad de la emulsión bajo la influencia de la polimerización o del endurecimiento, con el fin de obtener a partir de ello, en tiempos de gelificación cortos, productos con celdas lo más finas que fuesen posibles. No obstante, de este modo resultan productos de polimerización a partir de los cuales el agua podía ser eliminada sólo en caliente o con largos tiempos de secado. A diferencia de ello, de acuerdo con el procedimiento del invento se obtienen productos polímeros  
15 a partir de los cuales en el transcurso de 24 horas a la temperatura normal se ha eliminado por lo menos 20% del agua contenida en estos productos, siendo determinado el tipo del producto polímero a partir de la línea característica de la emulsión.

25 Mientras que, según ello, hasta ahora se pre-



tendía aumentar el grado de dispersión de la emulsión hasta tal punto que la emulsión no manifestase ningún fenómeno de composición, incluso después de largo reposo, y por consiguiente fuese totalmente estable, de acuerdo con el procedimiento del invento la polimerización o el endurecimiento total de la emulsión se llevan a cabo precisamente con un grado de dispersión, con el cual la emulsión en el estado de la polimerización o endurecimiento pasa a la apertura de fases y por consiguiente es inestable. Sólo con esta medida especial del procedimiento de acuerdo con el invento se hace posible lograr una gran cantidad de productos finales constituidos de modos diversos.

Se ha manifestado además que la contracción de productos totalmente endurecidos y que contienen agua es ampliamente dependiente del secado, aumentando la contracción en casi la misma proporción en que aumenta la pérdida porcentual de agua, tal como lo muestra la figura 3. Por control de la pérdida de peso y de la disminución de longitud de algunos cientos de muestras de material que habían sido producidas utilizando resinas de colada de poliéster con las más diferentes formulaciones de receta y habían sido moldeadas por colada a la forma de barras (26 x 34 x 580 mm), en un período que se extendía hasta durante 150 días, se pudo comprobar inequívocamente el transcurso de la contracción y la dependencia



5 con el contenido de agua. De este modo se demuestra que es necesaria una rápida deshidratación de los cuerpos moldeados producidos a partir de compuestos polimerizables en emulsiones de agua en aceite, si se pretende una estabilidad dimensional. En la figura 3 el signo I significa pérdida de agua en % y el signo II significa contracción lineal en %.

10 De acuerdo con el procedimiento del invento se ajusta de modo especialmente ventajoso la emulsión de agua en aceite en el grado de dispersión que después de 24 horas se encuentra en el margen de la óptima cesión de agua. Por consiguiente, se tiene la garantía de que igual que con otros materiales espumados también se ha alcanzado la estabilidad dimensional ya después de 2 a 6 días.

20 Según el nuevo procedimiento no sólo se garantiza mejor la reproducibilidad de las propiedades del material y se amplía esencialmente el margen de utilizaciones por la multiplicidad de formas de la estructura del material, sino que se ofrecen adicionalmente también ventajas técnicas que permiten una considerable simplificación del tratamiento.

25 Toda vez que la viscosidad de las emulsiones ha de ser ajustada por medio de las cantidades de emulgente y por la intensidad de agitación y existe una inter-



5 cambiabilidad no ilimitada, pero utilizable con frecuencia, en estas propiedades, tal como se puede ver de la serie de ensayos en la Tabla 2, se puede lograr una ventaja técnica más considerable a partir del hecho de que  
10 con una emulsión endurecible de agua en aceite, por ajuste de la viscosidad, mediante un aparato agitador se pueda gobernar la calidad estructural de los productos totalmente endurecidos, y con la cantidad de agua, la densidad y la temperatura de la emulsión se puede gobernar  
15 el transcurso del endurecimiento, mientras que todos los restantes componentes permanecen constante. Estas ventajas se ofrecen especialmente en el caso de la producción continua de una emulsión de agua en aceite, pudiéndose realizar además de ello el ajuste de la cantidad horaria de producción, regulando las cantidades de agua y de resina que pasan a través del mezclador.

20 Evidentemente, las constantes pueden ser intercambiadas con otras variables, por ejemplo se puede ajustar la viscosidad exclusivamente mediante la cantidad introducida de agente emulgente, manteniéndose constante la intensidad de agitación. No obstante, también es posible gobernar simultáneamente la introducción cuantitativa de varios componentes del sistema de emulsiónamiento y por consiguiente regular el dispersamiento. Esto significa que añadiendo  
25 previamente por ejemplo una resina de poliéster insaturado,



que ya contiene agente emulgente, agentes aceleradores, inhibidores y una cantidad correspondiente de monómeros, se puede determinar el margen característico de la dispersión, y sólo teniendo en consideración la cantidad de agua, la temperatura y el ajuste de viscosidad se puede indicar el grado de dispersión con el que se llega a determinadas relaciones estructurales en el producto final.

El procedimiento de acuerdo con el invento permite la producción de productos especialmente de poros abiertos, que sobre todo con un contenido de agua por encima de 50% permiten la eliminación del agua en un tiempo cortísimo. Precisamente en el margen que hasta ahora era considerado como no interesante a causa de las dificultades de la eliminación del agua, se ofrece la producción de nuevos materiales con porosidad finísima. Placas gruesas de 4 centímetros pueden ser deshidratadas en pocos minutos con un contenido de agua entre 50 y 60% y más hasta llegar a 87%. La porción restante del agua se elimina por secado a temperaturas ambientes normales de 23°C y con aire circulante en el espacio de 24 a 50 horas. Por consiguiente ya se establece la necesaria estabilidad dimensional en el espacio de tres días. El hecho de proveer adicionalmente a las piezas moldeadas con una capa de resina firme y densa abre sectores de empleo enteramente



nuevos. Las emulsiones pueden ser rociadas con fibras de vidrio sin ninguna dificultad, de manera que se pueden producir piezas moldeadas a modo de emparedado con elevada resistencia mecánica, siendo colada y endurecida totalmente la capa exterior a partir de material reforzado con fibras de vidrio, y la parte interior a partir de emulsiones con elevado contenido de agua.

Los sectores de utilización indicados en numerosas publicaciones y memorias de patente pueden servir de igual modo también para el procedimiento del invento. Estos son, por ejemplo, artículos de propaganda decorativos, recipientes, bastidores, iluminaciones, instrumentos musicales, muebles y piezas de muebles, implementos y accesorios para la construcción de comercios y mostradores, aparatos, cajas envolventes, elementos constructivos, paredes y tabiques, puertas, bastidores de puertas, revestimientos de paredes en forma de placas o como capa aplicable por inyección con o sin materiales de carga, encofrados perdidos y cambiables, y moldes en la construcción de hormigón, señalizaciones de calles, tablazones de calles, materiales de aislamiento, en construcción de botes y barcos, juguetes, modelos y masas para modelar, que pueden ser trabajadas con facilidad con arranque de viruta, como material de experimentación para trabajos escolares, y en la construcción de modelos y maquetas en lugar



de madera, cuero artificial capaz de respirar, etc.

La polimerización o el endurecimiento se puede efectuar en especial en forma de capas delgadas con luz ultravioleta o con radiaciones duras.

5                   La muy rápida deshidratación ahora lograda, especialmente mediante presión de aire o vacío, y el secado que se puede completar en pocas horas a temperaturas entre 15 y 25°C o a temperaturas más elevadas hasta de aproximadamente 150°C, permiten producir incluso piezas  
10 gruesas con espesores de pared de algunos centímetros (5 centímetros y más) en un modo de fabricación continuo, sobre todo piezas grandes, piezas semiterminadas en forma de placas y perfiles. Se pueden fabricar tubos por centrifugación y piezas pequeñas por colada con centrifugación,  
15 siendo conducida la deposición de resina junto a la superficie en las direcciones y en las partes de la superficie deseadas.

Mediante la selección de los monómeros se puede influir asimismo sobre la estructura del material. Tal  
20 como se puede ver ya de las series de ensayo que se han dado anteriormente, tienen ventajas especiales combinaciones de estireno y éster metílico de ácido metacrílico con poliésteres insaturados. Se ha mostrado que mezclas de estireno/éster metílico de ácido metacrílico de  
25 desde 1:4 hasta 4:1 proporcionan con especial rapidez



productos deshidratables. El metacrilato de metilo puede ser reemplazado también por monómeros que contienen agua disuelta de igual modo o en mayores cantidades, tales como por ejemplo el acrilonitrilo.

5 Las emulsiones pueden ser sometidas a transformación en procedimientos de un sólo componente y de varios componentes, en que una porción de la emulsión contiene el catalizador y la otra contiene el agente acelerador.

10 Las emulsiones pueden ser aplicadas con brocha, por colada, por rociado, con o sin materiales de carga, por ejemplo fibras de vidrio, y finalmente también por compresión, siendo especialmente interesante el moldeo por compresión con materiales de carga y fibras de cualquier tipo.

15 En las diferentes variantes de tratamiento es posible aprovechar completamente las ventajas que ofrece el modo de proceder de acuerdo con el invento. Esto significa que también al moldear por compresión y moldear por rociado pueden obtenerse productos con óptimas propiedades de deshidratación y otras propiedades. No obstante la posterior modificación de la viscosidad, que en ciertos casos es provocada por el proceso de tratamiento, ha de ser tenida en cuenta, y ha de tomarse en consideración para efectuar el ajuste del grado de dispersión.

25



5 Con las series de ensayo que se han indicado precedentemente ya se explicó el modo de proceder fundamental de acuerdo con el invento. Con los siguientes ensayos se debe completar a modo de ejemplo dicho proceder y se deben demostrar las ventajas en cuanto a la técnica de utilización.

10 En los ensayos que ahora siguen se produjo, en el modo de realización (A), la emulsión de agua en aceite mezclando primeramente las porciones polimerizables o endurecibles con emulgentes y aceleradores e incorporando con agitación en esta mezcla agua y catalizadores con formación de una emulsión de agua en aceite, siendo ajustada la temperatura de la emulsión en función de la temperatura del agua. La emulsión, después de la configuración, es polimerizada o endurecida totalmente en estado de reposo.

20 De acuerdo con el modo de realización (B) se procede igual que en (A) pero se formula una emulsión de agua en aceite sólo con agente acelerador y se formula una emulsión de agua en aceite sólo con catalizador. Ambas emulsiones son mezcladas antes de la configuración y a continuación son polimerizadas o endurecidas totalmente en estado de reposo.

25 De acuerdo con el modo de realización (C) se produce una emulsión igual que en (A). No obstante, se



renuncia a añadir agente acelerador. La emulsión, después de la configuración, es llevada a una temperatura de 90°C y es endurecida totalmente.

5 Con el fin de determinar el grado de dispersión y el margen de dispersión, se producen en cada caso 3 a 5 muestras, y la carga de cada muestra es de 200 cm<sup>3</sup> de emulsión, y tras el control de la emulsión en cuanto a su viscosidad se moldean por colada 170 cm<sup>3</sup> de la emulsión dentro de un molde de polietileno con unas dimensiones de su fondo de 75 x 75 mm. Después de haberse endurecido totalmente la muestra y haberse efectuado el desmoldeo se realizaron las siguientes determinaciones:

- 1.- Se comprueba el peso en húmedo;
- 15 2.- la muestra es filtrada con succión durante 3 minutos con una superficie de succión que es de 10% de la superficie global y una presión entre 14 y 20 Torr;
- 3.- la muestra es sometida a continuación a un secado a 23°C bajo condiciones de aire circulante durante 24 horas y se determina el peso después de 24 horas.
- 20 4.- después de secado normal a 23°C sin aire circulante, el peso es controlado nuevamente cuatro días tras haberse efectuado la producción.

Las 3 a 5 muestras obtenidas manifiestan en cada caso un espectro de dispersión tal como se representa en las figuras 4 y 5 en las curvas de viscosidad: Al mis-



mo tiempo los valores residuales de agua determinados indican las modificaciones en la estructura del material que corresponden al curso de la viscosidad.

5 En lo que sigue se determinan con diferentes sustancias de partida y diversos emulgentes los correspondientes márgenes de dispersión y en los siguientes ensayos, con ayuda de los márgenes de dispersión establecidos, se ajusta un determinado grado de dispersión que conduce a una modificación estructural preestablecida de las muestras  
10 totalmente endurecidas.

Los ensayos que se llevan a cabo en lo que sigue deben demostrar a modo de ejemplo que mediante ajuste del grado de dispersión aparecen modificaciones, en parte drásticas, en las muestras totalmente endurecidas en  
15 lo que se refiere a su estructura de material, que se demuestran especialmente por la excelente deshidratación y por otras modificaciones, tal como ya se han descrito en lo que antecede.

20 En los ejemplos de la Tabla 4/1-12 los ensayos se efectúan de acuerdo con el modo de realización A.

En los ejemplos 4/1-6 se utiliza como amul-  
gente un copolímero con un índice de acidez de 4/8-12 a base de estireno y ácido acrílico, y en los Ejemplos 4/4-6 se utiliza adicionalmente un agente humectante.  
25 En los ejemplos 4/1-3 y 4/4-6 se manifiesta inequívoca-



mente una deshidratación óptima en un margen determinado para el Ejemplo 4/1 y el Ejemplo 4/4.

El ejemplo 4/1 muestra en la superficie después del endurecimiento total, una capa lisa y resistente al rascado que se ha producido por deposición de resina. El ejemplo 4/3 es un polímero finamente poroso en toda su masa. Los Ejemplos 4/4 y 4/5 tienen una deposición de resina sobre la superficie, mientras que el Ejemplo 4/6 es un producto absolutamente de poros finos.

En los Ejemplos 4/7-9 se utiliza como emulgente un copolímero en bloque a base de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno) (Pluronic 122 y 103). El Ejemplo 4/7 proporciona un producto que está revestido con una capa vítrea y dura, mientras que la parte interior consiste en una estructura porosa. El agua puede ser eliminada mediante succión en una parte considerable después de haber abierto la capa exterior. En los ejemplos 4/8-9 disminuye grandemente la capa superficial que ha resultado por deposición de resina y las superficies son resistentes al rascado. En el Ejemplo 4/9 a través de la delgada deposición de resina en la superficie se puede eliminar por succión el agua.

Los Ejemplos 4/10-12 representan la máxima deshidratación con un contenido de agua de la emulsión de 66, 70 y 75%, utilizando los tipos de Pluronic especialmente



apropiados para ello en calidad de emulgentes. Ya después de 24 horas, incluso sin eliminar con succión el agua, se puede ceder más de 90% del agua incorporada por medio de secado a 23°C. El valor óptimo hasta ahora conocido se encuentra en alrededor de 30%.

5

Los ejemplos de la tabla 5/1-14 se llevan a cabo asimismo de acuerdo con la forma de realización A.

10

En los Ejemplos 5/1-14 se utilizan, no obstante, como agente acelerador octoato de cobalto, como catalizador metiletilcetonperóxido, y como agente favorecedor de la reacción dimetilánilina. Dado que este sistema de aceleración conduce a tiempos de gelificación muy cortos, se añade un inhibidor en pequeñas cantidades. Se utilizaron las resinas que pueden ser endurecidas totalmente con este sistema de aceleración.

15

20

Los Ejemplos 5/1 y 5/2 muestran que sólo por medio de la adición de mayores cantidades de una sal de cobalto se obtiene un emulsionamiento suficiente, resultando no obstante después del endurecimiento total productos que ceden el agua en pequeñísimas cantidades sólo durante el proceso de polimerización. Los Ejemplos 5/3 hasta 5/5 muestran la utilización conjunta de Pluronic 108 apoyándose en la DOS 2.046.575. De acuerdo con este procedimiento el emulgente aquí utilizado debe conducir a productos susceptibles de ser deshidratados con especial

25



rapidez. Los tres ejemplos muestran que, en comparación con los ensayos 5/1 y 5/2 que no utilizan emulgente, sólo se logra en el caso de endurecimiento en frío una deshidratación un poco mejor.

5                    Los Ejemplos 5/6-11 muestran ensayos con otros emulgentes Pluronic (105, 123) pudiendo verse inequívocamente que una deshidratación óptima se encuentra en un margen estrechamente limitado del grado de dispersión a  
10                    ajustar (Ejemplos 5/6 y 5/9), y éstos muestran que la deshidratación aumenta, en las mismas condiciones, por ajuste del grado de dispersión parcialmente en un factor mayor de 10 (Ejemplos 5/6 y 5/9). Después de 96 horas se logra, en comparación con los Ejemplos 5/1 hasta 5/5, un aumento de la pérdida de agua que parcialmente es mayor en un factor  
15                    de 20 hasta 30 veces.

                    Los Ejemplos 5/12-14 muestran la utilización de un emulgente de acuerdo con la memoria de patente belga 785.091, Ejemplo A. También este emulgente logra con los grados de dispersión escogidos un óptimo en el Ejemplo  
20                    5/12. Se manifiesta, no obstante, también que por adición de mayores cantidades de emulgentes se acelera en efecto el secado después de 24 horas (Ejemplo 5/14), pero el grado de deshidratación disminuye intensamente en el espacio de tiempo de 96 horas, ya que los productos son  
25                    fuertemente hidrofílicos por la adición acrecentada de



emulgente y se decelera crecientemente el secado.

En la Tabla 6, Ejemplos 6/1-3 se emplean nuevamente Pluronic como agentes emulgentes. En el margen óptimo ya se logra una deshidratación de 82,3% después de 24 horas.

5

En los Ejemplos 6/4-7 se muestran productos con utilización conjunta de tipos de resinas de colada de poliésteres blandos, que pueden ser empleados de igual modo. Aquí las emulsiones son formuladas de acuerdo con el modo de realización B. Se preparó en cada caso una emulsión con catalizador y una emulsión con acelerador, y se mezclaron después de la formulación, antes del uso. La viscosidad se determina después de haber mezclado los dos componentes. Incluso con estos ejemplos, la utilización de los emulgentes precedentemente empleados en el grado de dispersión óptimo muestra una deshidratación con una pérdida de agua entre 72,9% y 91% tras 24 horas.

10

15

En los Ejemplos 6/4-7 la muestra de acuerdo con el Ejemplo 6/5 tiene una manifiesta deposición de resina sobre la superficie, mientras que las muestras de acuerdo con los Ejemplos 6/6 y 6/7 poseen una estructura finamente porosa en toda su masa.

20

Los Ejemplos 6/8 y 6/9 muestran el procedimiento cuando se utilizan resinas de colada de poliéster ajustadas a estado blando y ésteres de ácido acrílico. Los

25



ejemplos se llevan a cabo de acuerdo con el modo de realización A. Se obtiene un producto similar al cuero, que en el Ejemplo 6/8 tiene una deposición de resina fina pero permeable. Los productos pueden ser bien deshidratados.

5

En los Ejemplos 6/10-14 las emulsiones son formuladas a 32°C y son endurecidas totalmente a 95°C. La ejecución se efectúa de acuerdo con el modo de realización C. Estos ejemplos muestran que haciendo variar las condiciones de polimerización cambia también el ajuste del grado de dispersión. En el Ejemplo 6/10 la resina se deposita totalmente para formar un producto anhidro, mientras que en el Ejemplo 6/11 y en el Ejemplo 6/13 se obtienen muestras que tienen una intensa deposición de resina sobre la superficie mientras que la porción interior de las muestras consiste en una estructura celular desde gruesa hasta finamente porosa. En los Ejemplos 6/12 y 6/14 se reduce considerablemente esta deposición de resina. Todos los productos endurecidos en caliente tienen una pérdida acrecentada de agua durante la polimerización y un secado decelerado a 23°C. En las muestras 6/12 y 6/14 se pueden eliminar mediante filtración con succión cantidades algo mayores de agua. El secado después de 96 horas, no obstante, muestra, en relación con los productos endurecidos en frío, una pérdida de agua sólo pequeña entre

10

15

20

25



33 y 50%.

5 Los ejemplos muestran que las propiedades de las emulsiones de agua en aceite totalmente endurecidas son dependientes de su grado de dispersión con el que habían sido ajustadas y tienen considerables diferencias que hasta entonces no eran reconocidas y tampoco podían ser evaluadas.

10 Mientras que es inapropiada la emulsión de agua en aceite absolutamente estable, que no modifica su comportamiento de estabilidad bajo la influencia del endurecimiento o de la polimerización, en los productos totalmente endurecidos sólo se pueden reconocer pequeñas desviaciones, y para la producción de cuerpos moldeados con estructura de material estable, especialmente los  
15 que ceden con rapidez el agua sin medidas auxiliares, el ajuste del grado de dispersión en el margen todavía inestable permite ajustar propiedades óptimas deseadas.

20 Con los ejemplos se demuestra finalmente que las muestras totalmente endurecidas pueden ser deshidratadas en un tiempo cortísimo con aireación a la temperatura ambiente normal de 23°C., teniendo las muestras con un contenido creciente de agua en la emulsión una clara aceleración del secado. Todas las muestras manifiestan una clara actividad capilar, es decir absorben con rapidez  
25 líquidos que son aplicados gota a gota. Dependiendo



del tipo de la resina, de si ésta es más hidrófoba o hidrófila, se absorben con mayor rapidez agua o disolventes orgánicos.

5 En el siguiente ejemplo se muestra una forma especial del tratamiento de la emulsión de acuerdo con el procedimiento mediante rociado y compresión con materiales de carga a base de fibras de vidrio y fibras naturales.

10 De acuerdo con el Ejemplo 4/10, modificando la porción de agua a 125 partes en peso, se dispone previamente una formulación de dos emulsiones. La emulsión 1 contiene el peróxido en una cantidad doble y la emulsión 2 contiene el acelerador en una cantidad doble. Ambas emulsiones son ajustadas a una viscosidad de 1.000  
15 cP con acortamiento del tiempo de agitación a 90 segundos. La cantidad de carga de formulación es en cada caso de 10.000 gramos. Para la producción de la emulsión se utilizan aparatos de agitación correspondientemente mayores. Antes del uso estas dos emulsiones son mezcladas entre sí en la proporción de 1:1.  
20

En el primer ensayo 200 g de emulsión 1 y 200 g de emulsión 2 son mezclados para la producción de piezas moldeadas por compresión. En un molde para placas de 20 x 20 cm se introducen dos esterillas de fibra de  
25 vidrio (600 g/cm<sup>2</sup>). El molde para placas tiene un dis-



tanciamiento de 0,4 cm. La emulsión terminada de mezclar es colocada sobre las esterillas de fibras de vidrio y la prensa es cerrada con una presión de 15 kg/cm<sup>2</sup>. Tras 15 minutos, después de haber efectuado el desmoldeo, se obtiene una placa reforzada con fibras de vidrio, que bajo aireación a 23°C posee después de 24 horas una densidad de 0,75. El mismo ensayo se lleva a cabo con fibras de sisal. La placa terminada tiene una densidad de 0,65.

Porciones de 5 kg de cada una de las emulsiones 1 y 2 son utilizadas para el rociado de fibras de vidrio. Las emulsiones 1 y 2 son incorporadas en el recipiente de presión de una instalación de inyección de fibras. La emulsión recibe la aplicación por rociado de fibras de vidrio sobre una lámina de politetrafluoretileno de 0,5 cm de espesor que se apoya verticalmente sobre una pared. Por medio de la adición de fibras de vidrio y del rociado de la emulsión aumenta la viscosidad de la mezcla de modo tal que no se derrama la capa aplicada por rociado. Después de endurecimiento y de secado se obtiene una placa reforzada con fibras de vidrio con una densidad de 0,85 y un contenido de vidrio de alrededor de 20%.

Porciones de 3 kg de las emulsiones son mezcladas y la mezcla es incorporada por colada en dirección



vertical en un molde para placas con las dimensiones interiores de 10 x 40 x 75 cm, que está lleno con esferas de espuma de vidrio (diámetro medio 20 mm).

5 Con el fin de mantener en su posición a las esferas de espuma específicamente más ligeras, el material es fijado en la superficie mediante tela metálica para ser protegido contra el empuje hacia arriba. La emulsión incorporada por colada llena irreprochablemente todos los espacios intermedios y después de endurecimiento total y de moldeo en 20 minutos y después de  
10 secado a 30°C con aireación en 24 horas se obtiene una placa rellena de 10 cm de espesor, con alta resistencia mecánica y con una densidad de 0,5.

15 Con estos ensayos se muestra que emulsiones de acuerdo con el invento con materiales de carga pueden ser sometidas a tratamiento irreprochablemente también mediante rociado y compresión, y que también piezas rellenas ceden el agua en un período de tiempo muy corto.

20 Los ensayos llevados a cabo según el procedimiento de rociado de fibras de vidrio se repiten en una serie. Se producen placas con los tamaños de 400 x 800 mm con espesores entre 3 y 15 mm. El contenido de fibras de vidrio, referido a la emulsión, varía entre  
25 5 y 33% en peso, y la longitud de fibras de vidrio con



diferentes muestras es ajustada a 3, 12 y 25 mm. Junto con las placas producidas por rociado, se incorporan fibras de vidrio en la emulsión a partir del mismo material pero aumentando la viscosidad desde 1.000 a 1.500 cP, y se moldean por colada en forma de placas tal como arriba se describe. Después de endurecer totalmente, las placas son secadas a 23°C, se puede comprobar tras 48 horas en las placas con 15 mm de espesor una humedad residual de 20%, y en las placas de 5 mm sólo una humedad residual de 15%. Las placas son absolutamente planas, sin ninguna clase de deformaciones. Se toman muestras de las placas y éstas se investigan en cuanto a la resistencia a la flexión. Los resultados están representados en la figura 6. En este caso se comprobó que la resistencia a la flexión aumenta rápidamente en algunos cientos de tantos por cien, incluso con pequeñas adiciones de fibras de vidrio a la emulsión. No se puede comprobar ninguna diferencia entre las muestras moldeadas por rociado y las muestras producidas incorporando en la mezcla las fibras de vidrio. Se ha mostrado, no obstante, que la longitud de las fibras de vidrio desempeña un papel que no es insignificante, y que la resistencia a la flexión aumenta rápidamente al crecer la longitud hasta aproximadamente 30 mm.

Los ensayos muestran que a diferencia con an-



teriores experiencias, según las cuales la adición de fibras de vidrio conduce a intensa deformación en espumas de emulsión, de acuerdo con el nuevo procedimiento se obtienen piezas moldeadas que tienen una estabilidad dimensional enteramente especial. Se muestra que esto se logra sobre todo cuando las fibras de vidrio son repartidas uniformemente en el producto, incluso en pequeñas cantidades, no teniendo entonces ninguna influencia sobre la estabilidad dimensional ni siquiera grandes tolerancias en cuanto al espesor.

#### Resinas de poliésteres insaturados.

1.- Producto usual en el comercio a base de anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico y polipropilenglicol; contenido de estireno 35%, viscosidad 650 - 1.000 cP a 20°C, índice de acidez por debajo de 30 = UP 1

2.- WEP 12 (fabricante Ashland) = W 12

3.- WEP 26 (fabricante Ashland) = W 26

4.- Resina de colada usual en el comercio, ajustada al margen blando, contenido de estireno 30%, viscosidad 950 - 1200 cP a 20°C, índice de color de yodo máximo 2 = UP 4

Polímeros. 1.- Poli(éster metílico de ácido



metacrílico) (polímero en suspensión a base de 95% de MMA y 5% de acrilato de butilo); tamaño de granos alrededor de 20-50  $\mu$  = PM.

Monómeros. 1.- Estireno = St

5 2.- Ester metílico de ácido metacrílico = MMA

3.- Acrilonitrilo = AN

4.- Ester butílico de ácido acrílico = ASB

5.- Dimetacrilato de etilenglicol = EGM

Peróxidos.

10 1.- Peróxido de benzoilo al 50% = BP

2.- Metiletilcetona-peróxido al 50% = MEK

Agente acelerador: 1.- Dimetilamilina = DM

2.- Dimetil-para-toluidina al 50% = DMT

3.- Octoato de cobalto al 6% = KOB

15 Inhibidor: 1. C 10 (fabricante Oxido)

Emulgentes: 1.- Pluronic 105) = P 105

2.- Pluronic 123) (Fabricante Wyandott) = P 123

3.- Pluronic 108) = P 108

4.- Emupulver (fabricante BASF) = EP

20 5.- Pril (fabricante Henkel) = Pr

6.- Emulgente A de acuerdo con la memoria de patente belga 785.091 = EA (Emulgente a base de novolacas o fenoles etoxilados).

7.- Pluronic 122 = P 122.

TABLA 4

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Resina 1-3	UP1											
	80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Polímero 1												
Agente acelerador	DMT											
	0,3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Inhibidores 1-3												
Emulgentes 1-8	EP 0,01	0,5	1,0	0,01	0,05	1,0	P122 0,5	x	1,0	P123 1,0	x	x
				P1 0,05	x	x	P103 0,5	x	1,0			
H <sub>2</sub> O	100	x	x	x	x	x	x	x	x	200	240	300
Tiempo de agitación en segundos	150	x	x	x	x	x	60	150	150	x	x	x
Temperatura de emulsión °C	21	23	x	x	x	x	25	x	x	24	x	x
Viscosidad cP	300	600	700	350	400	650	580	650	1600	2500	3000	3500
Tiempo de gelificación en minutos	7	6	x	x	x	x	11	x	x	14	12	10
Peso después de desmoldeo en g	164	164	169	164	164	169	163	161	164	167	168	167



Continuación TABLA 4

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Peso después de filtrar con succión en g	148	163	168	145	140	160	118	111	124	100	96	83
Pérdida de peso en %	25,8	8,2	2,4	29,4	35,3	11,8	61,2	69,4	54,1	59,8	62,2	68,2
a) Pérdida de peso después de 24 horas en %	37,6	18,8	7,0	45,8	53,0	11,8	76,4	94,1	90,5	98,2	94,1	98,1
b) Pérdida de peso después de 24 horas en %												
c) Pérdida de peso después de 96 horas en %	64,7	41,1	11,2	64,7	76,4	11,8	96,0	98,2	98,1	100	99,0	100

La pérdida de peso se determina 24 horas después de desmoldear, [ a ) una muestra parcialmente deshidratada por filtración con succión; [ b ) una muestra no filtrada con succión; [ c ) pérdida de peso 96 horas después del desmoldeo.



TABLA 5

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Resina 1-3	W 12	W 26	W 12									W 12 W 26		
	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1:1 100	x	x
Polímero 1														
Monómeros 1-5														
Peróxidos 1-3	MEK 2,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Kob 3,3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Agentes aceleradores 1-3	DM 0,25	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	C 10 0,1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Inhibidores 1-3														
			P108 0,5	1,0	2,0	P105 0,025	0,5	1,0	P123 0,5	1,0	2,0	E.A 1,0	2,0	3,0
Emulgentes 1-8														
H <sub>2</sub> O	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tiempo de agitación en segundos	150	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



Continuación TABLA 5

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temperatura de emulsión °C	20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Viscosidad cP	700	900	650	650	950	1300	1500	1600	2200	2300	2500	2100	2900	3000
Tiempo de gelificación en minutos	9	8	8,5	6,5	5,5	10	8,5	7,5	5,5	6	5	9	7	6
Peso después de desmoldeo en g	168	169	168	169	168	168	168	168	165	168	168	160	162	163
Peso de filtrar con succión en g	168	168	166	169	168	155	166	167	150	164	164	157	148	145
Pérdida de peso en %	2,4	2,4	4,7	1,1	2,4	17,5	4,7	3,5	23,5	7,0	7,0	15,3	25,8	29,4
a) Pérdida de peso después de 24 horas en %	2,4	2,4	4,7	3,5	3,5	45,8	9,4	4,7	54,1	35,3	25,8	68,2	61,2	54,1
b) Pérdida de peso después de 24 horas en %														
c) Pérdida de peso después de 96 horas en %	2,4	2,4	5,8	4,7	8,2	84,7	14,1	11,7	88,2	68,2	64,7	88,2	80,0	77,6

La pérdida de peso es determinada 24 horas después de desmoldear:

- a.) una muestra parcialmente deshidratada por filtración con succión;
- b.) una muestra no filtrada con succión;
- c.) pérdida de peso 96 horas después del desmoldeo.



TABLA 6

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Resina 1-3	W12 50	x	x	UP 1 40	x	x	x	UP2 67,5	x	UP1 80	x	x	x	x
	W26 50	x	x	UP 2 40	x	x	x							
Polímero 1								PM5	x					
Monómeros 1-5				MMA				3)10 4)15 5)2,5	x	Styr	x		MMA	
				20	x	x	x		x	20	x	x	20	x
	MEK 2,0	x	x	BP 3,0	x	x	x	x	x	2,0	x	x	x	x
Aceleradores 1-3				DMT						DMA				
				0,3	x	x	x	x	x	0,3	x	x	0,2	x
Inhibidores 1-3	C10 0,1	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P105			P127 P105	E.A			P104		P105				
Emulgentes 1-8	0,05	0,1	0,2	0,25 0,25	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	0,5	1,0	1,5	0,2	0,5
	100	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



Continuación TABLA 6

Número de ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tiempo de agitación en segundos	150	x	x	90	150	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Temperatura de emulsión °C	22	x	x	25	20	x	x	25	x	32/95	x	x	x	x
Viscosidad cP	2300	3700	4700	2400	1500	2200	2700	1200	1800	350	700	1300	2500	3000
Tiempo de gelificación en minutos	6	4	5	8	10	7	6	8	7	9,5	4,5	4	6	x
Peso después de desmoldeo en g	159	158	160	165	164	166	167	165	168	87	157	162	158	161
Peso después de filtrar con succión en g	156	148	147	114	113	114	117	125	130	-	156	145	158	153
Pérdida de peso en %	16,4	25,8	27,0	65,8	67	65,8	62,3	52,9	47,0	-	16,4	29,4	14	20
a) Pérdida de peso después de 24 horas en %	70,5	76,4	82,3	91,76	88	82,3	72,9	71,0	65,0	-	20	47	28,2	36,4
b) Pérdida de peso después de 24 horas en %					58,8	64,7	64,7	65,0	58,0	-	20	35,3	37,7	25,8
c) Pérdida de peso después de 96 horas en %	88	88	94	98,5	89	76	76	90	85	-	33	50	33	45

La pérdida de peso es determinada 24 horas después de desmoldear

- a) una muestra parcialmente deshidratada por filtración con succión;
- b) una muestra no filtrada con succión;
- c) pérdida de peso 96 horas después del desmoldeo.





5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Noviembre de 1972, bajo el número P 22 56 496.1 y 15 de Enero de 1973, número P 23 01 851.1, 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 Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

1ª.- Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas con estructura celular por polimerización o endurecimiento total de emulsiones de 25 a 90 partes en peso de agua en 75 a 10 partes en peso de una mezcla de resina y monómeros polimerizable o endurecible y en lo esencial líquida, en presencia de catalizadores y eventualmente emulgentes, agentes humectantes, aceleradores,



inhibidores, compuestos reticuladores, plastificantes, materiales de carga y colorantes, a temperatura normal o elevada, con configuración, caracterizado porque la emulsión es ajustada primero a un grado de dispersión que se encuentra en un margen característico para la correspondiente emulsión, y después de ello, con configuración y mantenimiento de por lo menos 90% del volumen total preestablecido con la emulsión de agua en aceite, se polimeriza o endurece totalmente, siendo suficiente el margen característico del grado de dispersión antes del comienzo del dispersamiento con distribución y reparto creciente de la fase dispersada hasta la etapa de la dispersión y estabilidad, en que la emulsión de agua en aceite se polimeriza totalmente o endurece totalmente con estructura de fase inalterada, o se descompone por cambio de fases.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la producción de cuerpos moldeados que además de una capa cerrada y libre de poros tienen una capa con celdas, el grado de dispersión de la emulsión es ajustado a un valor que se encuentra en la porción inferior del margen característico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la producción de cuerpos moldeados que están rodeados por todos los lados con una capa delgada y densa y



tienen un núcleo con estructura desde media hasta fina con celdas, el grado de dispersión de la emulsión es ajustado a un valor que se encuentra en la porción central del margen característico.

5                    4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la producción de cuerpos moldeados que consisten enteramente en celdas finas, el grado de dispersión de la emulsión es ajustado a un valor que se encuentra en la porción superior del margen característico.

10

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque en calidad de emulgentes se utilizan compuestos orgánicos, con 28 a 55% en peso de grupos (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) como componente hidrófilo y una base hidrófoba con un peso molecular de por lo menos 2000, por si solos o en mezclas entre ellos.

15

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se utilizan poliésteres insaturados que se copolimerizan con monómeros vinílicos, disueltos en una mezcla de estireno y éster metílico de ácido metacrílico en la proporción 1:4 hasta 4:1.

20

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque en lugar de éster metílico de ácido metacrílico se utiliza un compuesto vinílico monómero que tiene una solubilidad igual o superior para el agua que

25



el éster metílico de ácido metacrílico.

5 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se preparan, con ajuste de su porosidad, emulsiones endurecibles de agua en aceite que, después del endurecimiento de cuerpos de ensayo con las dimensiones 75 x 75 x 30 mm, por secado a 23°C en condiciones de aire circulante, ceden por lo menos 20%, preferiblemente más de 30%, del agua incorporada.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque los materiales tienen, después del endurecimiento y del secado, una densidad entre 0,74 y 0,15.

15 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque las emulsiones de aceite en agua son coladas en capas con diferentes grados de dispersión.

20 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se utilizan emulsiones endurecibles de agua en aceite como aglutinantes para materiales de carga de grano grueso.

25 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se rocían emulsiones endurecibles de agua en aceite con ma-

11.3.74



teriales de carga, preferiblemente con fibras y materiales de carga ligeros.

5                   13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se utilizan emulsiones endurecibles de agua en aceite con un contenido de agua de por lo menos 20% y un contenido de fibras de vidrio hasta de 35% para la producción de recubrimientos y piezas moldeadas planas y dimensionalmente estables.


10                   14ª.- Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas con estructura celular.

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

Esta Memoria consta de sesenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 

  
11.3.74  
MCM

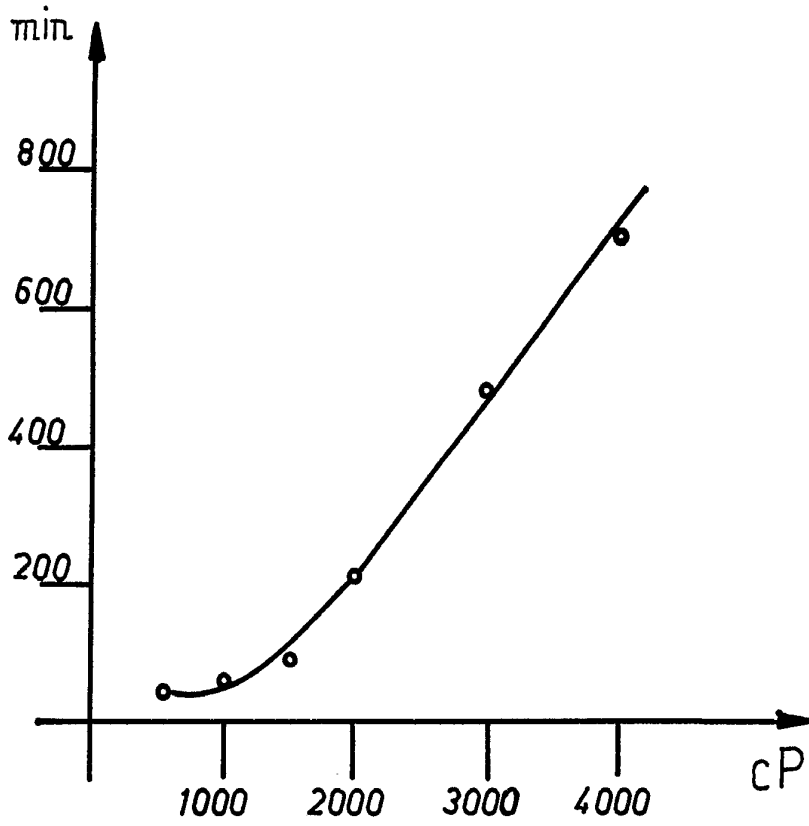


Fig. 1

*Will*

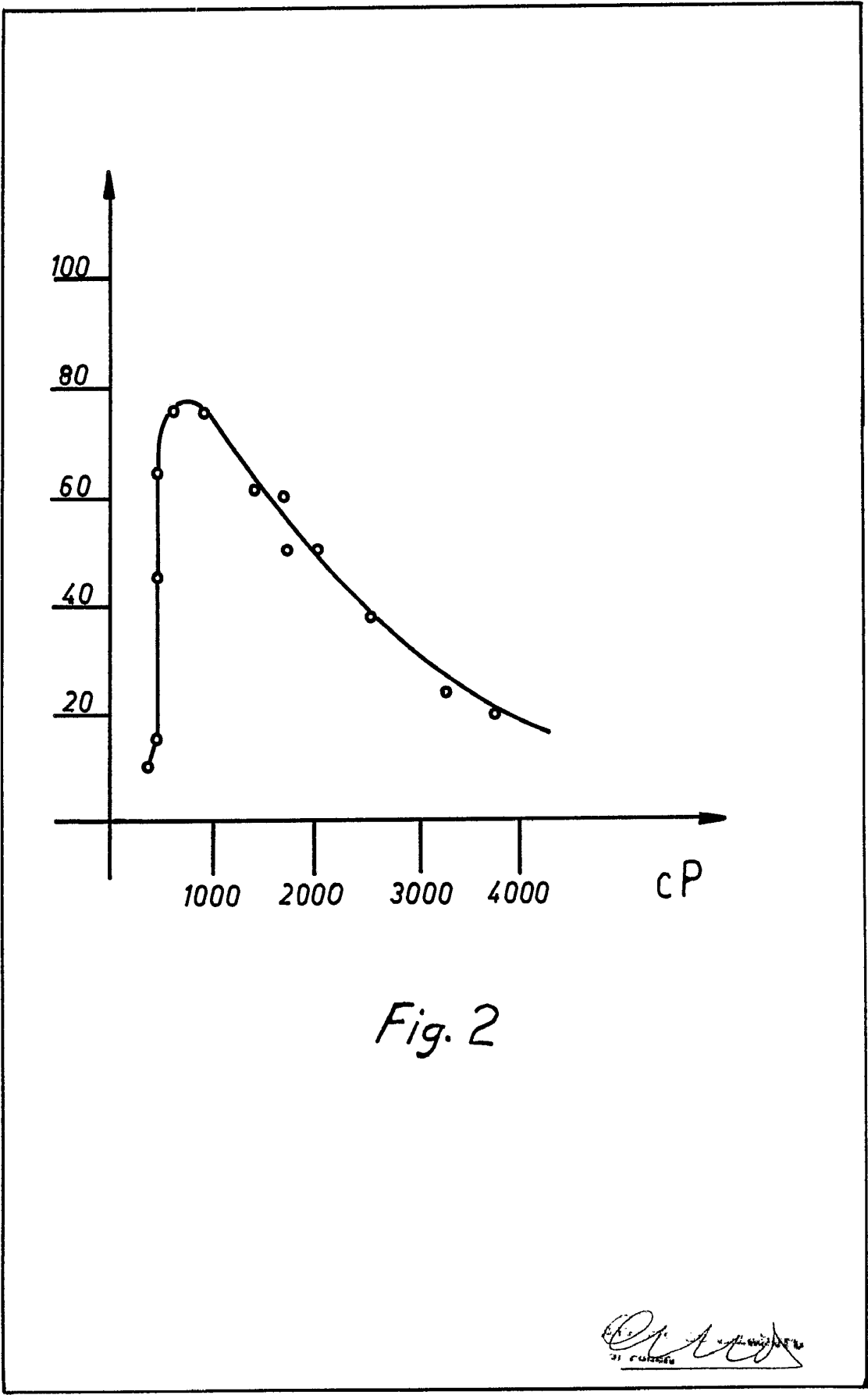
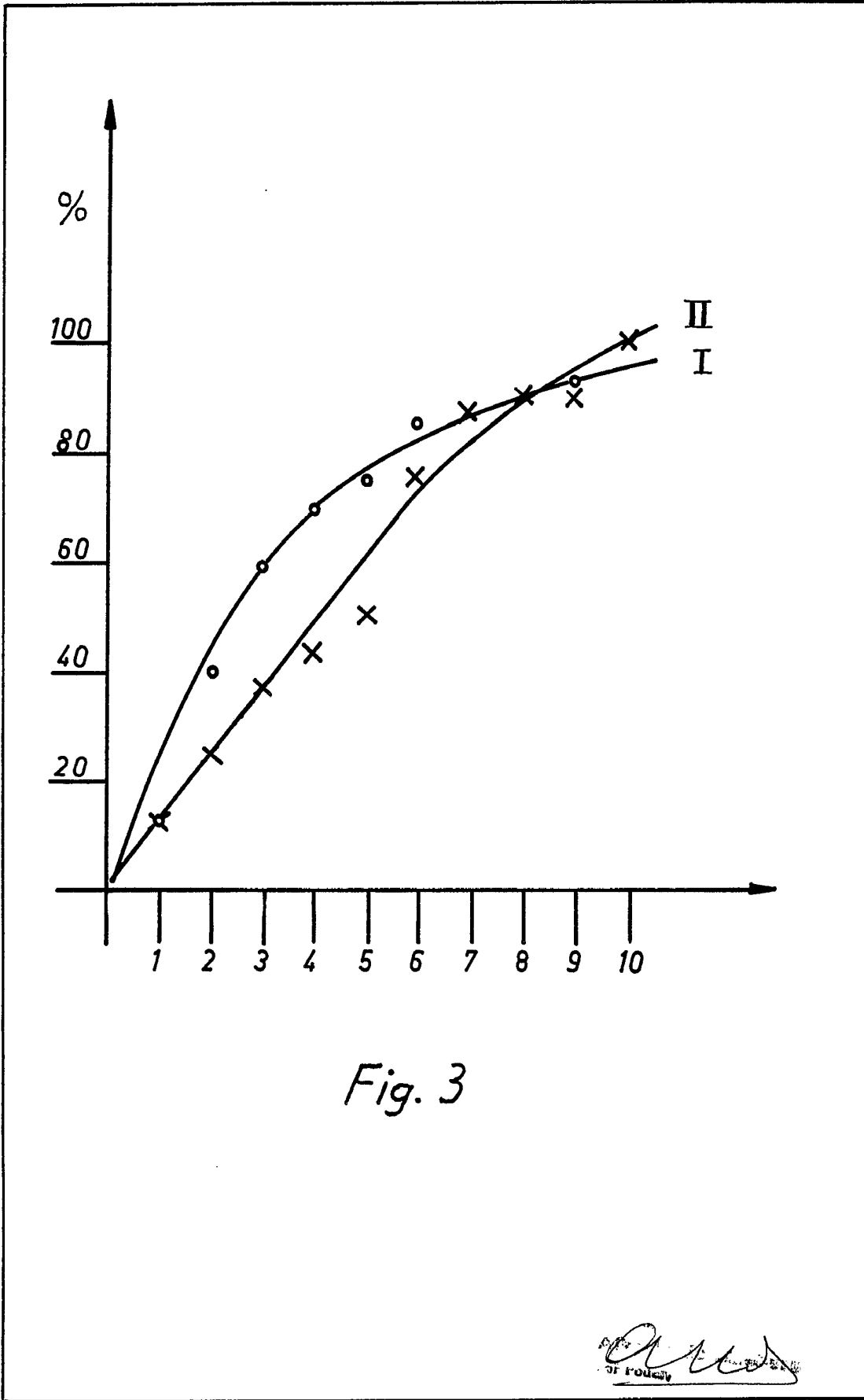


Fig. 2

*[Handwritten signature]*  
31 10/1977



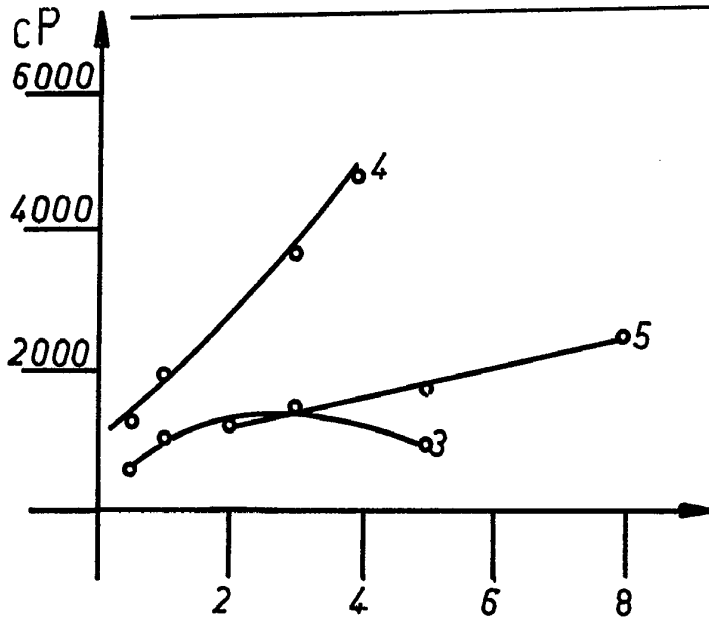


Fig. 4

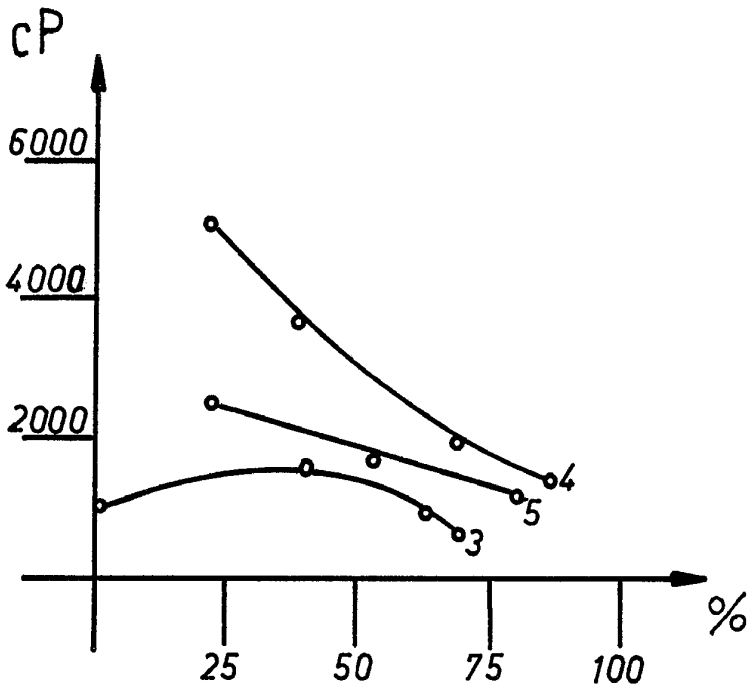


Fig. 5

*Will*  
25.10.66

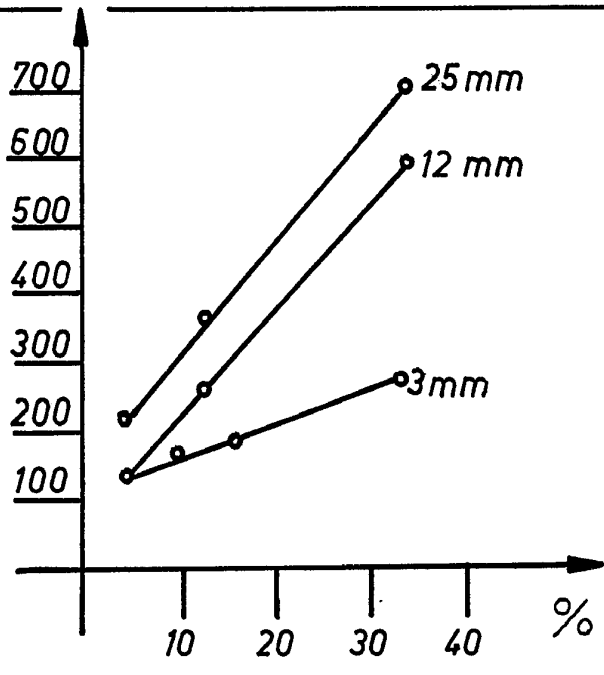
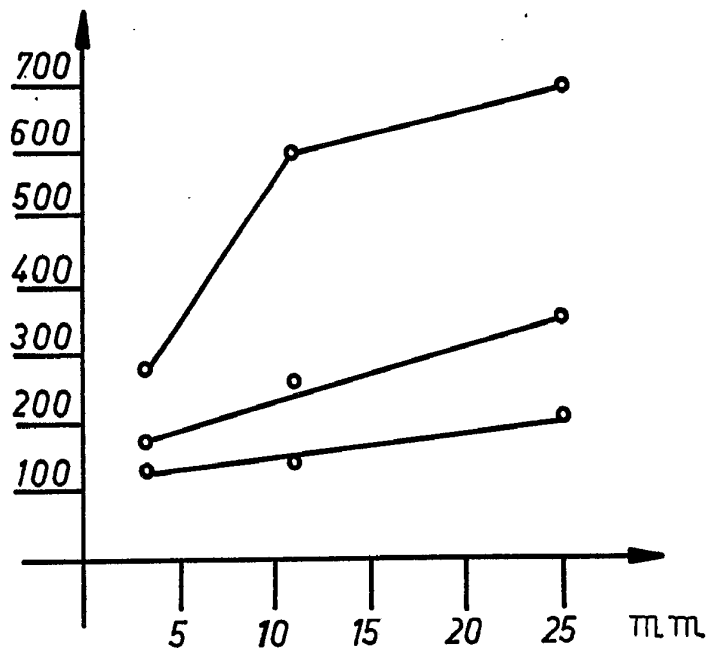


Fig. 6



DR. GUINNESS WTT  
4-16002